



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ELISANGELA COSTA SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA / GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DO
BAIXO CURSO DO RIO SÃO FRANCISCO VISANDO AVALIAR
RISCOS ECOLÓGICOS**

Salvador/BA
2019

ELISANGELA COSTA SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA / GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DO
BAIXO CURSO DO RIO SÃO FRANCISCO VISANDO AVALIAR
RISCOS ECOLÓGICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química, área de concentração em Química Analítica.

Orientadora: Profa Dra Vânia Palmeira Campos

Coorientador: Prof. Dr. José Roberto Bispo de Souza

Salvador/BA
2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Santos, Elisangela Costa
Caracterização Química / Geoquímica de sedimentos do
baixo curso do rio São Francisco visando avaliar
riscos ecológicos / Elisangela Costa Santos. --
Salvador, 2019.
119 f. : il

Orientadora: Vânia Palmeira Campos.
Coorientador: José Roberto Bispo de Souza.
Tese (Doutorado - Programa de Pós Graduação em
Química) -- Universidade Federal da Bahia, Instituto
de Química, 2019.

1. Sedimentos. 2. Risco Ecológico. 3. Fonte de
Matéria Orgânica. 4. Baixo Curso do Rio São Francisco.
I. Campos, Vânia Palmeira. II. Souza, José Roberto
Bispo de. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

ELISANGELA COSTA SANTOS

“CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA / GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DO BAIXO CURSO
DO RIO SÃO FRANCISCO, VISANDO AVALIAR RISCOS ECOLÓGICOS”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

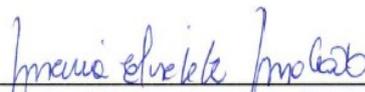
Prof.^a. Dr.^a. Vânia Palmeira Campos



Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Federal da Bahia

Prof.^a. Dr.^a. Maria Elisabete Machado



Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Universidade Federal da Bahia

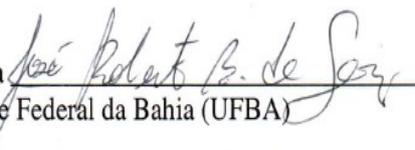
Prof.^a. Dr.^a. Yvonilde Dantas Pinto Medeiros



Doutorado em Hidrologia, Newcastle University

Universidade Federal da Bahia

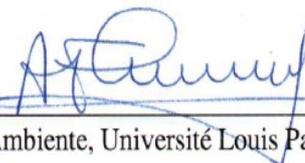
Prof. Dr. José Roberto Bispo de Souza



Doutorado em Geofísica, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Antonio Fernando de Souza Queiroz



Doutorado em Geologia Geoquímica do Meio Ambiente, Université Louis Pasteur de Strasbourg

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Raildo Mota de Jesus



Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Estadual de Santa Cruz

Salvador, 05 de julho de 2019.

*“Sua história tem sido a história do sofrimento
de um rio que há mais de quinhentos anos
é fonte de vida e riqueza”.*

Guimarães Rosa

Agradecimentos

- ✚ A Deus, representação de amor e força fundamental para minha vida. A São José, Santo Antônio, Bom Jesus dos Navegantes, Nossa Senhora Aparecida, por me cobrir de bênçãos.
- ✚ Aos meus pais e meu irmão, pelo amor, dedicação e apoio em cada momento da minha vida.
- ✚ Ao CNPq – pela bolsa concedida. E pelo financiamento do projeto.
- ✚ A Rede de pesquisa HIDROECO, no qual integra o projeto AIHA. Ao FINEP pelo financiamento do projeto.
- ✚ À Profa Dra Vânia Palmeira Campos pela oportunidade de aprendizado, pela orientação, pela paciência, amizade e confiança.
- ✚ Aos integrantes do grupo LAQUAM que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e pelos muitos momentos de aprendizado e descontração. Aos meus ICs e amigos Victor Santos, João Henrique Santana e Camilla Leite.
- ✚ À Profa Dra Isa dos Santos Barbosa, uma grande amiga, agradeço pelo apoio, aprendizado e colaboração pelas análises do ICP OES realizadas na UFBA e à Profa Dra Luciane Brito agradeço pelo apoio e colaboração nas análises do ICP OES realizadas na UFBA.
- ✚ Ao Prof Dr. José Roberto Bispo de Souza, por possibilitar as análises elementares e isotópicas, pelos aprendizados. Parabéns por sua disponibilidade e dedicação.
- ✚ Aos Profs. Dr. Luis Alexandre Dias Freitas e a Dra Wagna Piler Carvalho dos Santos pelas análises dos elementos traço no ICP OES do IFBA.
- ✚ Ao Prof Dr. Ernande Melo de Oliveira pelas análises no DRX e ajuda com os argilominerais.
- ✚ À Profa. Dra. Maria das Graças Korn e ao Laboratório de Instrumentação e Desenvolvimento em Química Analítica (LINQA) do Prof. Dr. Josué Carinhonha Caldas Santos.
- ✚ Ao Grupo Show da Química por toda amizade e apoio.
- ✚ Ao Prof Dr. Antônio Fernando e a todos os integrantes do laboratório LEPETRO/IGEO/UFBA, em especial a Sarah Adriana e Gisele, que possibilitaram a execução deste trabalho, desde a análise granulométrica e análise por ICP OES.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização do baixo trecho do rio São Francisco	20
Figura 2 – Esquema ilustrando os principais processos sedimentares	23
Figura 3 - Fontes e valores de $\delta^{13}\text{C}$ comumente encontrados na natureza	37
Figura 4 – Esquema resumido do ciclo do nitrogênio.....	38
Figura 5 – Esquema ilustrando a distribuição do $\delta^{15}\text{N}$ no ecossistema.....	39
Figura 6 - Valores de $\delta^{15}\text{N}$ comumente encontrados na natureza	39
Figura 7 - Razão $\delta^{13}\text{C}$ e C/N para diferentes fontes de matéria orgânica em ambientes costeiros	40
Figura 8 - Dragas Van Veen usada em amostragem de sedimentos	42
Figura 9 - Localização dos quatro transectos amostrais (PA 1 a PA 4) escolhidos para a avaliação da qualidade do sedimento no baixo São Francisco	48
Figura 10 - Distribuição espacial e temporal da granulometria dos sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco em 2014, 2015 e 2016.....	58
Figura 11 - Resultados das frações granulométricas de testemunhos de sedimentos de Pão de Açúcar-AL, Niterói-SE, Traipu-AL, Gararu-SE coletados no baixo curso do rio São Francisco (Junho/2016)	60
Figura 12 - Resultados das frações granulométricas de testemunhos de sedimentos de Pão de Açúcar-AL, Niterói-SE, Traipu-AL, Gararu-SE coletados no baixo curso do rio São Francisco (Junho/2016)	61
Figura 13 - Difratoograma das argilas das localidades: a) Pão de Açúcar-AL, b) Traipu-AL, c) Xinaré-AL, d) Penedo-AL.....	63
Figura 14 - Difratoograma das argilas das localidades: a) Niterói-SE, b) Gararu-SE, c) Pindoba-SE, d) Ilha das Flores-SE.....	64
Figura 15 - Concentração de As, Cd, Cr e Cu em amostras de sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco comparados aos seus respectivos valores orientadores, segundo NOAA (2019)	71
Figura 16 - Concentração de Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco comparados aos seus respectivos valores orientadores, segundo NOAA (2019)	72
Figura 17 - Concentração de As, Cr, Cu e Ni em amostras de testemunhos de sedimentos do baixo curso do rio São Francisco (profundidade até 44 cm, frações de 2 cm).....	74

Figura 18 - Concentração de Pb e Zn em amostras de testemunho de sedimentos do baixo curso do rio São Francisco (profundidade até 44 cm, frações de 2 cm).....	75
Figura 19. Concentrações de elementos traço tóxicos em sedimentos superficiais de Pindoba-SE no baixo curso do rio São Francisco.	76
Figura 21 - Correlação da concentração dos elementos As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em função da vazão nas amostras de sedimentos superficiais no baixo curso do rio São Francisco.....	82
Figura 22 - Correlação da MO em função da vazão nas amostras de sedimentos superficiais no baixo curso do rio São Francisco	83
Figura 23 - Concentração de fósforo (P) em sedimentos superficiais do baixo rio São Francisco em função da vazão em 2014, 2015 e 2016.....	84
Figura 24 - Correlação da concentração de P em função da vazão nas amostras de sedimentos superficiais no baixo curso do rio São Francisco.	84
Figura 25 - Razão entre $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco	86
Figura 26 - Razão entre $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em testemunho dos sedimentos do baixo curso do rio São Francisco.....	86
Figura 27 - Razão $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para diferentes ambientes.....	88
Figura 28 - Razão $\delta^{13}\text{C}$ e C/N em sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco	89
Figura 29. Razão $\delta^{13}\text{C}$ e C/N em testemunho dos sedimentos: a) NI-SE e b) TA-AL do baixo curso do rio São Francisco.	90
Figura 30. Razão $\delta^{13}\text{C}$ e C/N em testemunho dos sedimentos: c) XI-AL e d) IF-SE do baixo curso do rio São Francisco.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características das várias classes texturais dos sedimentos.....	25
Tabela 2 - Capacidade de troca catiônica (CTC) e aniônica (CTA) dos grupos mineralógicos e da matéria orgânica, em miliequivalentes por 100 g (pH=7,0)26	
Tabela 3 - Grupos de argilominerais	27
Tabela 4 - Valores de referência para alguns elementos traço (em mg kg ⁻¹) para caracterização da qualidade do sedimento de água doce e/ou de estuarino, segundo critérios adotados por órgãos ambientais internacionais e do Brasil .	30
Tabela 5 - Fator de resposta tóxica (T _r ⁱ) para cada elemento traço	31
Tabela 6 - Técnicas de Análise do Tamanho de Partículas no sedimento.....	33
Tabela 7. Abundância isotópica dos padrões utilizados para os cálculos dos valores de δ.....	36
Tabela 8 - Trabalhos descritos na literatura sobre digestão por radiação micro-ondas em sistemas fechado para determinação de elementos traços em sedimentos fluviais	44
Tabela 9 - Rampa de aquecimento empregada na digestão parcial em forno de micro-ondas para as amostras de sedimentos superficiais e testemunho	50
Tabela 10 – Vazões das localidades estudadas do baixo curso do rio São Francisco.....	54
Tabela 11 - Elementos determinados no ICP OES e seus respectivos comprimentos de onda (nm) de suas linhas de emissão OPTIMA 7300 DV – PerkinElmer e Agilent 5110	56
Tabela 12 - Condições operacionais de medida do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco	56
Tabela 13 - Distâncias interplanares características em argilominerais.....	62
Tabela 14 - Equações da reta e coeficiente de determinação para cada elemento determinado por ICP OES após decomposição parcial de sedimentos superficiais assistida por radiação micro-ondas	65
Tabela 15 - Equações da reta e coeficiente de determinação para cada elemento determinado por ICP OES após decomposição parcial de sedimentos de testemunho assistida por radiação micro-ondas	66

Tabela 16 - Valores de LOD e LOQ estimados para o procedimento de decomposição parcial em forno de micro-ondas com cavidade para determinação de elementos traço e fósforo em amostras de sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco por ICP OES PerkinElmer ...	66
Tabela 17 - Valores de LOD e LOQ estimados para o procedimento de decomposição parcial em forno de micro-ondas com cavidade para determinação de elementos traço e fósforo em amostras de sedimentos testemunho do baixo curso do rio São Francisco por ICP OES Agilent 5110 ..	67
Tabela 18 - Resultados obtidos na análise do CRM 051, aplicando o método analítico proposto, usando decomposição parcial assistida por micro-ondas e determinação por ICP OES	68
Tabela 19 - Valores background usados neste estudo para elementos traços e obtidos de testemunhos de sedimentos do baixo curso do rio São Francisco (profundidade até 44 cm, frações coletadas a 2 cm).....	77
Tabela 20 - Valores calculados para o fator de risco ecológico potencial nos sedimentos superficiais no baixo curso do rio São Francisco.	78
Tabela 21 - Valores calculados para o índice de risco ecológico potencial em função das concentrações de elementos traço encontrados nos sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco.	80
Tabela 22 - Distribuição espacial das frações granulométricas dos sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco por difração a laser.....	110
Tabela 23 - Resultados das granulometrias de testemunho dos sedimentos coletados no baixo curso do rio São Francisco por difração a laser.	111
Tabela 24 - Concentrações dos elementos traço, %MO, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ nos sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco.	113
Tabela 25 - Concentrações dos elementos traço, %MO, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ nos testemunhos do baixo curso do rio São Francisco.....	115

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

COT	Carbono orgânico total
CCD	Dispositivo acoplado de carga do inglês: <i>Charge Coupled Device</i>
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRM	Material de referência certificado do inglês: <i>Certified reference material</i>
C_sⁱ	Concentração medida de cada analito “i”
C_nⁱ	Valor de background associado a cada analito “i”
C/N	Razão carbono e nitrogênio
δ¹³C	Isótopos estáveis de carbono.
δ¹⁵N	Isótopos estáveis de nitrogênio
EDXRF	Fluorescência de raios X por dispersão em energia do inglês: Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
EPA	Agência de proteção ambiental do inglês: <i>Environmental Protection Agency</i>
ETV-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica do inglês: <i>Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass spectrometry</i>
E_rⁱ	Fator de risco ecológico potencial
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama do inglês: <i>flame atomic absorption spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite do inglês: <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>
GPS	Sistema de Posicionamento Global do inglês: <i>Global Positioning System</i>
HG AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos do inglês: <i>Hydride Generation Atomic Absorption</i>
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente acoplado do inglês: <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
ICP- MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado do inglês: <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>

LA-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e ablação com laser do inglês: <i>Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry</i>
LEL	Nível de efeito mais baixo do inglês: <i>Lowest Effect Level</i>
LOD	Limite de Detecção do inglês: <i>limit of detection</i>
LOQ	Limite de Quantificação do inglês: <i>limit of quantification</i>
MO	Matéria Orgânica
NAA	Análise por ativação neutrônica do inglês: <i>Neutron activation analysis</i>
NOAA	Administração Nacional Oceânica e Atmosférica do inglês: <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
PA	Ponto Amostral
PEL	Nível de efeito provável do inglês: <i>Probable Effect Level</i>
POC	Carbono orgânico particulado do inglês: <i>Particulate Organic Carbon</i>
SBR	Razão Sinal/Ruído
SEL	Nível de efeito severo do inglês: <i>Severe Effect Level</i>
TEL	Nível de efeito limiar do inglês: <i>Threshold Effect Level</i>
T_rⁱ	Fator de resposta tóxica para cada analito “i”.
USEPA	Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos do inglês: <i>Environmental Protection Agency of the United States</i>

RESUMO

O baixo curso do rio São Francisco abrange uma área que se divide entre os Estados de Sergipe e Alagoas, no trecho compreendido após a Represa de Xingó, à jusante da cidade de Piranhas, passando pela cidade de Pão de Açúcar, ambas no estado alagoano e seguindo seu curso para Propriá e Ilha das Flores, no estado sergipano. O objetivo deste trabalho foi caracterizar através de parâmetros químicos e geoquímicos os sedimentos do baixo curso do rio São Francisco, visando avaliar possíveis riscos ecológicos. Amostras de sedimentos superficiais foram coletadas (0 a 10 cm) durante três campanhas, sendo duas em período seco (fevereiro de 2014 e dezembro de 2015) e uma no período chuvoso (julho de 2016), nas duas margens de quatro transectos, totalizando 8 pontos amostrais. Amostras de testemunhos dos sedimentos foram coletadas em julho de 2016 em 7 localidades (Pão de Açúcar-AL, Niterói-SE, Traipu-AL, Gararu-SE, Xinaré-AL, Pindoba-SE, Ilha das Flores-SE) nas profundidades de 2 a 44 cm, para a verificação da influência das barragens no comportamento da sedimentação. O procedimento analítico da Agência de Proteção Ambiental (EPA-3051A) foi aplicado às amostras de sedimentos para a determinação dos elementos traço (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, P e Zn), os quais foram analisados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A origem e fontes da matéria orgânica foram avaliadas através da análise de carbono elementar acoplada a espectrometria de massas. Os resultados obtidos após decomposição parcial em forno de micro-ondas e determinação por ICP OES foram avaliados considerando-se os valores orientadores estabelecidos pelos guias de qualidade dos sedimentos. As concentrações de As em Pão de Açúcar-AL (2014) e Ilha das Flores-SE (2015, 2016) ultrapassaram os critérios TEL e PEL, respectivamente Nível Limiar de Efeito e Nível de Efeito Provável. As concentrações obtidas para Cd em Pão de Açúcar-AL, Gararu-SE, Ilha das Flores-SE (2014 a 2016), Niterói-SE, Xinaré-AL, Pindoba-SE (2014 e 2016), Traipu-AL (2016) e Penedo-AL (2015 e 2016) também ultrapassaram o valor mínimo estabelecido pela legislação canadense e americana, TEL e LEL (Nível de efeito mais baixo). Em Pão de Açúcar-AL (2014) e Niterói-SE (2016) os valores estavam acima do que estabelece pela legislação canadense (PEL). Já em Ilha das Flores-SE (2016) isso ocorreu em relação aos limites estabelecidos pela legislação americana, SEL (Nível de efeito severo). O As e Cd nas diversas localidades devem ser decorrentes de agroquímicos utilizados em diversas monoculturas na região. A concentração de Cr encontrada nos sedimentos de IF-SE (2016) apresentou níveis acima dos limites inferiores estabelecidos pela legislação americana (LEL). Essa contaminação pode advir de indústria têxtil em funcionamento na área do estudo. O índice de risco ecológico potencial calculado reflete um alerta para as localidades Niterói-SE e Ilha das Flores-SE, ficando entre moderado a alto, no ano de 2016. Já em relação ao fator de risco ecológico calculado para o sedimento das diferentes localidades nos diferentes períodos, pode-se perceber que os elementos As, Cr, Cu, Ni e Pb oferecem maior risco. No tocante ao fósforo, observou-se que, a diminuição da vazão refletiu em Niterói-SE, Traipu-AL, Gararu-SE, Xinaré-AL, Penedo-AL e Ilha das Flores-SE, provocando um aumento da sua concentração no sedimento, justificado pela quantidade e tipo de argilominerais presentes, os quais propiciam a retenção de P originado de atividades antrópicas. Os resultados sobre a origem e fonte de matéria orgânica (MO) revelaram diferentes constituições compostas por bactérias, algas marinhas e plantas C_3 , significando respectivamente uma influência de condições marinhas e antrópicas. As razões de isótopos estáveis $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ evidenciaram presença de esgoto, fertilizantes, cianobactérias e matéria orgânica típica de estuário. Dessa forma, infere-se que o trabalho realizado alerta sobre a necessidade de um monitoramento constante dos sedimentos na região do baixo curso do rio São Francisco.

Palavras Chaves: Sedimentos, risco ecológico, fonte de matéria orgânica.

ABSTRACT

The low course of the São Francisco River covers an area that is divided between the states of Sergipe and Alagoas, in the stretch after the Xingó Dam, downstream from the city of Piranhas, through the city of Pão de Açúcar, both in the state of Alagoas and following its course to Propriá and Ilha das Flores, in the state of Sergipe. The objective of this work was to characterize, through chemical and geochemical parameters, the sediments of the low course of the River, aiming to evaluate possible ecological risks. Surface sediment samples were collected (0-10 cm) during three campaigns, two in the dry season (February 2014 and December 2015) and one in the rainy season (July 2016), on the two margins of four transects, totaling 8 sample points. Samples of sediment cores were collected in July 2016 at 7 locations (Sugar Loaf-AL, Niterói-SE, Traipu-AL, Gararu-SE, Xinaré-AL, Pindoba-SE, Flores Island-SE) 2 to 44 cm, to verify the influence of dams on sedimentation behavior. The Environmental Protection Agency (EPA-3051A) analytical procedure was applied to sediment samples to determine trace elements (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, P and Zn), which were analyzed by inductively coupled plasma optical emission (ICP OES). The origin and sources of organic matter were evaluated by elemental carbon analysis coupled with mass spectrometry. The results obtained after partial decomposition in microwave oven and ICP OES determination were evaluated considering the guiding values established by the sediment quality guides. The concentrations of As in Pão de Açúcar-AL (2014) and Ilha das Flores-SE (2015, 2016) exceeded the TEL and PEL criteria, respectively Threshold Effect Level and Probable Effect Level. The concentrations obtained for Cd in Pao de Açúcar-AL, Gararu-SE, Flores Island-SE (2014 to 2016), Niterói-SE, Xinaré-AL, Pindoba-SE (2014 and 2016), Traipu-AL (2016) and Penedo-AL (2015 and 2016) also exceeded the minimum value set by Canadian and US law, TEL and LEL (Lowest Effect Level). In Pão de Açúcar-AL (2014) and Niterói-SE (2016) the values were above what is established by Canadian law (PEL). Already in Ilha das Flores-SE (2016) this occurred in relation to the limits established by the American legislation, SEL (Severe Effect Level). The As and Cd in the various locations must be derived from agrochemicals used in several monocultures in the region. The Cr concentration found in the IF-SE sediments (2016) was above the lower limits established by US law (LEL). This contamination may come from the textile industry operating in the study area. The calculated potential ecological risk index reflects a warning for the localities Niterói-SE and Ilha das Flores-SE, ranging from moderate to high in 2016. Regarding the ecological risk factor calculated for the sediment of the different locations in the At different times, it can be seen that the elements As, Cr, Cu, Ni and Pb offer higher risk. With respect to phosphorus, it was observed that the decrease in flow reflected in Niterói-SE, Traipu-AL, Gararu-SE, Xinaré-AL, Penedo-AL and Flores Island-SE, causing an increase in its concentration in the sediment. , justified by the amount and type of clay minerals present, which allow the retention of P originated from anthropic activities. The results on the origin and source of organic matter (OM) revealed different constitutions composed of bacteria, seaweed and C₃ plants, meaning respectively an influence of marine and anthropic conditions. The stable isotope ratios $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ evidenced the presence of sewage, fertilizers, cyanobacteria and typical estuary organic matter. Thus, it is inferred that the work carried out warns of the need for constant monitoring of sediments in the low course of the São Francisco River.

Keywords: Sediment, ecological risk, source of organic matter.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 O baixo curso do rio São Francisco	20
2.2 SEDIMENTO	22
2.2.1 Definição e constituição	22
2.2.2 ARGILOMINERAIS	26
2.2.3 SEDIMENTOS x AVALIAÇÃO AMBIENTAL	27
2.2.4 PADRÕES DE QUALIDADE DOS SEDIMENTOS	28
2.2.5 Risco Ecológico	30
2.3 MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS E ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	32
2.3.1 Emprego de técnicas para a determinação granulométrica.....	33
2.3.2 Fracionamento isotópico.....	34
2.3.3 Razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ no ciclo do carbono	36
2.3.4 Razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ ciclo do nitrogênio	38
2.3.5 Razão C/N	40
2.4 AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS.....	41
2.5 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRA	42
2.5.1 Digestão por radiação micro-ondas em sistema fechado	43
2.6 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS	44
2.6.1 Emprego de técnicas espectrométricas	44
3. OBJETIVOS	46
3.1 OBJETIVO GERAL	46
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 AMOSTRAGEM	47
4.1.1 Estratégia de amostragem	47
4.1.2 Amostragem de sedimentos superficiais e de testemunhos	49
4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	49
4.3 PREPARO DE AMOSTRAS.....	49

4.3.1	Limpeza e descontaminação dos materiais	49
4.3.2	Procedimento de digestão parcial para amostras de sedimentos superficiais e testemunho	50
4.3.3	Liofilização	50
4.3.4	Moagem	51
4.4	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	51
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS	51
4.6	ANÁLISE ISOTÓPICA.....	52
4.7	MATÉRIA ORGÂNICA.....	53
4.8	VAZÃO	53
4.9	FORNO DE MICRO-ONDAS COM CAVIDADE	54
4.10	ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP OES).....	54
4.11	Cálculo do Risco Ecológico	56
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1	CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS.....	57
5.2	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	62
5.3	DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO	65
5.3.1	Validação do método analítico.....	65
5.3.2	Curvas de calibração	65
5.3.3	Limite de detecção e limite de quantificação	66
5.3.4	Exatidão e precisão	68
5.4	ELEMENTOS TRAÇO NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E TESTEMUNHO	68
5.4.1	Risco Ecológico	77
5.5	INFLUÊNCIA DA VAZÃO AMBIENTAL SOBRE A QUALIDADE DOS SEDIMENTOS.....	81
5.5.1	Elementos traços	81
5.5.2	Fósforo nos sedimentos do Baixo curso do Rio São Francisco x influência da vazão do rio	83
5.6	ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E TESTEMUNHOS.....	85
5.6.1	Fracionamento isotópico nos sedimentos superficiais	85
5.6.2	Razão C/N x $\delta^{13}\text{C}$	89
6.	CONCLUSÕES	94
7.	REFERÊNCIAS.....	97
8.	APÊNDICE.....	110

1. INTRODUÇÃO

O baixo curso do rio São Francisco, possui uma área de 25.523 km², população total de 1.372.735 habitantes distribuídos em 86 municípios, com taxa de urbanização de 51%. Está localizado entre as coordenadas geográficas 8° 35' latitude S, 37° 87' longitude W e 10° 64' latitude S, 36° 31' longitude W. Essa área se divide entre os Estados de Sergipe e Alagoas, no trecho compreendido após a Represa de Xingó, à jusante da cidade de Piranhas, passando pela cidade de Pão de Açúcar, ambas no estado alagoano, seguindo para Propriá e Ilha das Flores, no estado sergipano (CBHSF, 2015b).

O encadeamento de problemas econômicos e sociais advindos dos impactos ambientais produzidos pelas grandes barragens instaladas na região assume proporções mais significativas no baixo São Francisco, sendo esta provavelmente a região mais impactada de todo o curso do rio. Há indícios de que ela apresenta a maior vulnerabilidade hidro-ambiental de toda a bacia do rio São Francisco em relação às mudanças introduzidas pela construção e operação daquelas barragens (ANA/GEF/PNUMA/OEA, 2013). Os impactos ambientais da intervenção humana esperados para a região são verificados através da redução da biodiversidade que, do ponto de vista econômico, remete a uma demanda de atividades relacionadas à piscicultura, agricultura e pecuária, reduzindo as oportunidades de emprego e renda para a população local, afetando diretamente o ecossistema aquático.

Os sedimentos fluviais são materiais extremamente complexos, amplamente utilizados como indicadores de contaminantes, sejam oriundos de processos naturais ou de atividades antrópicas (MORTATTI et al., 2002).

Os sedimentos são classificados de acordo com o tamanho de suas partículas (MUDROCH et al., 1997). A troca de íons da coluna d'água com o sedimento aumenta na fração de argila, não só pela existência de uma maior área superficial específica, como também porque nessa fração ocorrem argilominerais de diferentes grupos, alguns com elevada capacidade de troca de cátions. Fatores como tamanho da partícula e grau de cristalinidade dos argilominerais influenciam a sorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas. A tendência observada é que, quando a granulometria diminui, as concentrações de matéria orgânica,

nutrientes e contaminantes aumenta no sedimento (LEMES et al., 2003). Sendo assim, é necessária uma análise granulométrica para iniciar estudos do sedimento.

Os elementos traço participam dos processos de adsorção/dessorção entre as fases líquida e sólidas, podendo ser complexados nas diferentes frações sólidas de argilominerais, ácidos solúveis, óxidos e matéria orgânica (MORTATTI et al., 2002). Segundo Abessa et al. (2006), um sedimento contaminado contém normalmente uma mistura de várias espécies, que podem interagir entre si de maneira antagônica ou aditiva produzindo efeitos conhecidos e desconhecidos sobre o ecossistema.

Os sedimentos são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, em função não somente da sua capacidade em acumular elementos traço, mas também, por serem reconhecidos como transportadores de compostos poluentes (LIMA et al., 2001; JESUS et al., 2004).

As contaminações de As, Cd, Cr, Cu, P, Pb, Ni e Zn são causadas principalmente pela liberação de efluentes urbanos e industriais no ambiente aquático tem sido alvo de estudos em diversos países, (KUCUKSEZGIN et al., 2011; PEÑA-ICART, et. al., 2011; HO et al., 2012; MOHAMMED et al., 2012) entre eles o Brasil (TRINDADE et al., 2012; SILVA et al., 2006; GOMES et. al., 2010). Esses estudos mostram que os ambientes aquáticos apresentam diferentes níveis de contaminações, em consequência da contínua deposição de substâncias químicas.

A matéria orgânica é uma importante fonte de informações acerca dos processos de transporte e consolidação dos sedimentos. Em estudos hidrológicos e sedimentares, é comum por exemplo a utilização de isótopos do carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e enxofre. Esses elementos, comuns na natureza, podem ser usados como traçadores em mecanismos naturais, fluxos hidrológicos, processos sedimentares, determinação de contaminação e suas possíveis fontes (SOUZA, 2013).

As concentrações de elementos traço e matéria orgânica encontradas em sedimentos podem refletir um processo de contaminação recente, bem como contaminações ocorridas ao longo do histórico de ocupação e desenvolvimento da área de drenagem. Dessa forma, o presente trabalho busca avaliar impactos ambientais na região do baixo curso do rio São Francisco, caracterizando química e

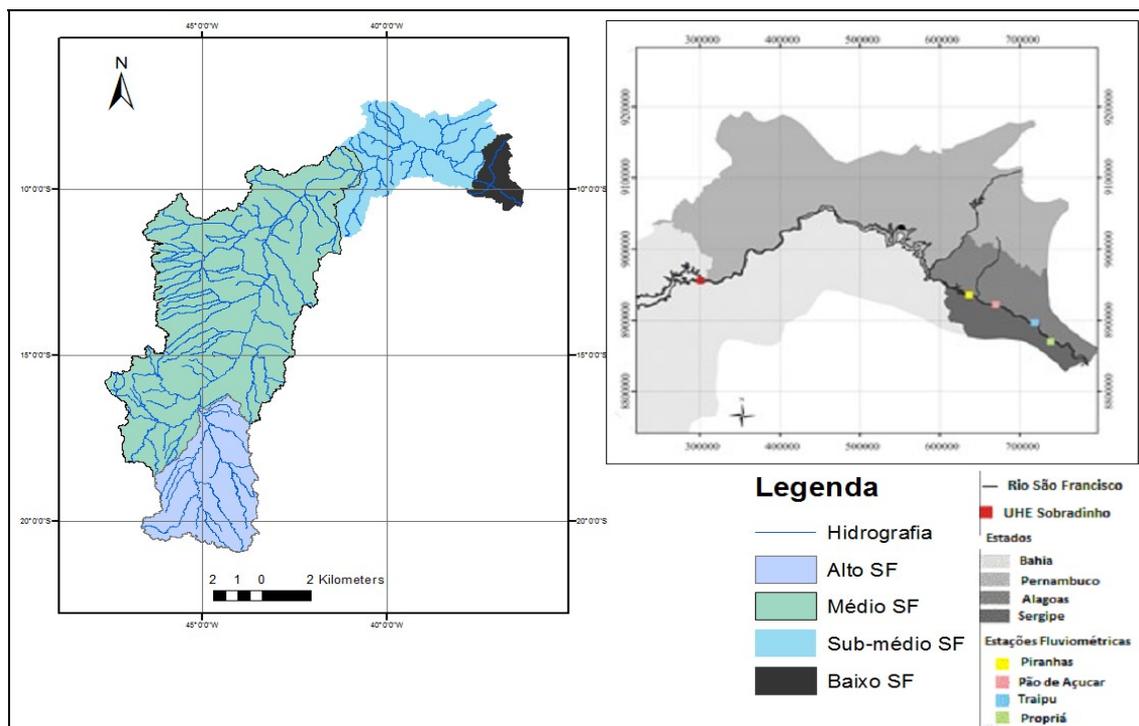
geoquimicamente os seus sedimentos, utilizando para isso técnicas e ferramentas modernas e eficazes, recomendadas na literatura nacional e internacional.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O baixo curso do rio São Francisco

A bacia do rio São Francisco está dividida em quatro regiões fisiográficas: a alta, a média, a sub média e a baixa. O baixo trecho do rio São Francisco, o qual abrange uma área de 32.013km² (Figura 1), com clima predominantemente sub úmido e precipitação média anual variando de 350 a 1500mm, temperatura média em torno de 25°C e evapotranspiração média anual de 1500mm. A ocorrência do período chuvoso no baixo trecho do rio São Francisco estende-se de maio a setembro. A população que vive nessa área corresponde a 1.372.735 habitantes (10,7% da bacia total), distribuídas em 86 municípios (AIHA, 2018).

Figura 1 - Localização do baixo trecho do rio São Francisco



Fonte: Santana et al. (2016).

A característica geológica do baixo curso do rio São Francisco é do tipo Neoproterozóico correspondendo a 46%. Uma das unidades mais representativas da região - os xistos aluminosos, micaxistos, quartzitos, metagrauvaques, metarritmitos e rochas calciclásticas, corresponde a essa Era Geológica. A região apresenta

também terrenos Meso e Paleoproterozóica totalizando 34%. A região apresenta afloramentos na parte Norte e central. Junto à costa afloram os terrenos do Cenozóico (12%), representados por depósitos litorâneos e do tipo Barreiras. Esta é a única região onde os afloramentos do Eorquiano têm expressão (5% do total da região), correspondendo a rochas metamórficas do Jirau do Ponciano e do Complexo Nicolau-Campo Grande (CBHSF, 2015b).

A bacia do rio São Francisco apresenta todos os usos da água (consumo humano, navegabilidade, irrigação, recreativo, etc), que representa um grande desafio e requerem um manejo integrado dos recursos hídricos. Em relação à atividade irrigação, no baixo São Francisco são registrados cerca de 34.000ha irrigados, o que representa 10% da bacia total. A expansão da irrigação tem sido um fator de pressão sobre os usos da água e do solo e sobre a vegetação (AIHA, 2018).

O regime fluvial natural do baixo trecho do rio São Francisco foi alterado devido ao aumento do uso da água e à construção de grandes barragens ao longo do canal do rio. Uma sucessão de mudanças no regime fluvial e nos ecossistemas aquáticos e comunidades locais têm sido observadas, com o conseqüente aumento de conflitos de uso de água (CBHSF, 2004).

O rio São Francisco possui, ao longo do seu curso, sete reservatórios de água principais, são eles: Três Marias, Sobradinho, Luís Gonzaga (Itaparica), Moxotó, Paulo Afonso (I, II, III e IV) e Xingó. Desses, dois possui trechos com águas correntes, o primeiro trecho entre as barragens de Três Marias e Sobradinho, com uma extensão aproximada de 1100km e o segundo, de 280km, da barragem de Sobradinho até ao reservatório de Itaparica. A jusante do reservatório de Itaparica o rio transforma-se em uma cascata de reservatórios da Companhia Hidroelétrica do rio São Francisco (CHESF), composto pelas usinas hidroelétricas de Moxotó, Paulo Afonso (I, II, III e IV) e ainda pelo reservatório de Xingó (CBHSF, 2015a).

Os reservatórios existentes em operação ao logo da bacia do rio São Francisco são 18. Grande parte deles com múltiplos usos, ou seja, além da geração de energia, os reservatórios têm outros usos como o consumo humano e industrial, o controle de cheias, a melhoria da navegabilidade, irrigação, turismo, recreação, pesca, etc. A região de estudo sofre os impactos da operação desses reservatórios, que mudam fortemente seu regime fluvial (CBSHF, 2015).

Entre os impactos observados no baixo São Francisco, destacam-se as alterações sofridas pelas lagoas marginais, alimentadas pelo rio durante os períodos

de inundação, que em sua maioria secaram com consequências diretas sobre populações ribeirinhas, que têm a atividade de pesca como um dos seus principais meios de subsistência.

As enchentes causadas pelas chuvas nos trechos médio e alto do rio São Francisco, inundavam as terras úmidas do baixo São Francisco, durante a estação chuvosa, entre fevereiro e março. As lagoas marginais, viveiros da maior vida aquática do rio, foram praticamente extintas (AIHA, 2018).

Como a barragem de Sobradinho controla o fluxo do rio, as oscilações dos níveis de água foram completamente alteradas, e as enchentes raramente ocorrem. Com isso, ocorreu uma diminuição na quantidade de sedimentos finos que corria com o fluxo de água, modificando a descarga de nutrientes principalmente nos trechos mais baixos da bacia e sua zona costeira (MARTINS et al., 2011).

A análise de mapas geomorfológicos mostra uma evolução do relevo (de montante a jusante) com diferenças acentuadas. As regiões mais próximas da zona costeira, em contraste com a zona mediana superior da bacia hidrográfica, mostram relevos mais aluviões, facilitando o uso da terra e o desenvolvimento de várias práticas humanas, que levam à intensificação da remoção de vegetação, processos de erosão e emissões de esgoto (AIHA, 2018).

2.2 SEDIMENTO

Os sedimentos compõem o terceiro maior conjunto de sólidos presentes na crosta terrestre, após as rochas e solos. Diversos processos químicos e físicos que ocorrem em sedimentos são similares aos descritos para solos, porém com algumas diferenças. A grande diferença observada entre solos e sedimentos é o envolvimento íntimo desse último com a água salgada ou doce. Essa água pode ser considerada como intersticial, contendo altas concentrações de íons metálicos, em soluções do solo (SUGUIO, 2003).

2.2.1 Definição e constituição

Sedimentos são definidos como resíduos de rochas e de solo separados através da ação do intemperismo e erosão. Além das partículas minerais, as partículas orgânicas podem fazer parte de sua formação (EDWARDS, 2007).

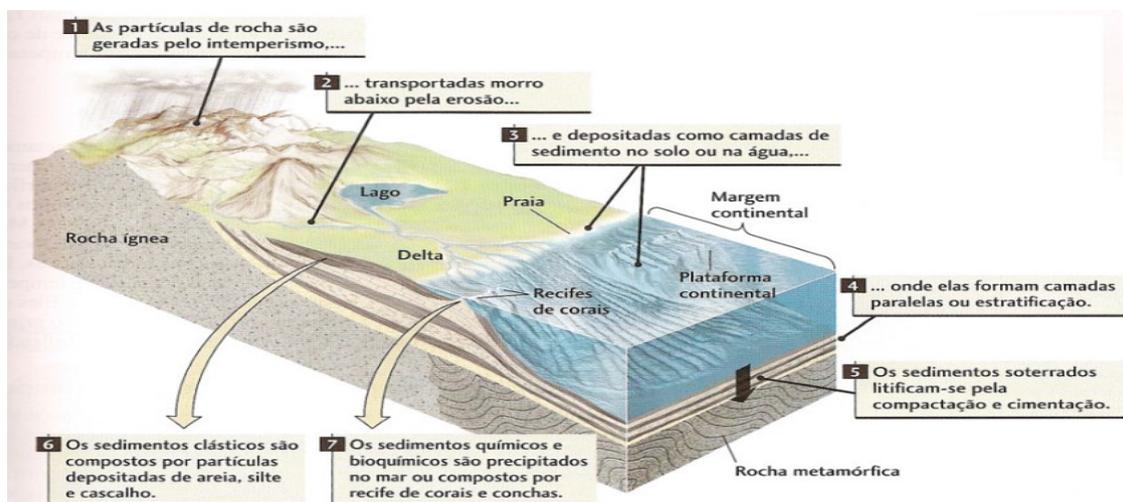
As variações do tamanho das partículas são decorrentes de vários fatores, como geologia, relevo, uso do solo, clima e ação antrópica de lançamentos ou não de efluentes. De forma geral, em regiões próximas à nascente, a calha fluvial terá uma proporção maior de sedimentos grosseiros (cascalho), alta energia (transporte rápido), compostos por fragmentos de rochas; enquanto que trechos de uma bacia com baixa força (transporte lento) é mais comum encontrar-se sedimentos originados da modificação do solo, que são compostos sobretudo por partículas que variam de tamanho, entre areia e argila (SUGUIO, 2003).

O intemperismo e a erosão produzem dois tipos de sedimentos (PRESS et al., 2006):

- Sedimentos clásticos, partículas depositadas fisicamente, como os grãos de quartzo e feldspato derivados de um granito modificado. Esses sedimentos são depositados pela água em fluxo, pelo vento e pelo gelo e formam camadas de areia, silte e cascalho.

- Sedimentos químicos e bioquímicos, substâncias químicas novas que se formam por precipitação quando certos componentes das rochas dissolvem-se durante o intemperismo e são carregados pelas águas dos rios para o mar. Entre esses sedimentos incluem-se as camadas de minerais como a halita (cloreto de sódio) e a calcita (carbonato de cálcio, com frequência encontrada em recifes e conchas). A Figura 2 refere-se aos processos sedimentares e a Tabela 1 mostra as características de cada classe textural.

Figura 2 – Esquema ilustrando os principais processos sedimentares



Fonte: Press et al., 2006.

A granulometria do solo vem a ser a distribuição de suas partículas constituintes, de natureza inorgânica ou mineral, em classes de tamanho. As classes de tamanho das partículas inorgânicas são também chamadas de frações granulométricas. A textura do solo se refere à proporção relativa das classes de tamanho de partículas de um solo. Cada classe de tamanho (cascalho, areia, silte e argila) pode conter partículas de mesma classe mineral (SUGUIO, 2003).

Tabela 1 - Características das várias classes texturais dos sedimentos

Classe textural →	Cascalho	Areia	Silte	Argila
Dimensões → Características ↓	Superiores a 2 mm;	Entre 2 mm e 63 µm	Entre 63 µm e 4 µm (ou 2 µm)	Inferiores a 4 µm (ou 2 µm)
Elementos terrígenos	Poliminerálicos (fragmentos de rochas)	monominerálicos, (em geral, predomínio de quartzo)	monominerálicos variados	predominantemente formados por minerais das argilas
Elementos Bioclásticos	pequena diversidade (conchas de moluscos, fragmentos coralinos, etc.)	em geral nível de diversidade indiretamente proporcional à dimensão das frações granulométricas da areia; (quando a influência continental é reduzida, pode ser constituída quase exclusivamente por bioclastos)	Micro-organismos variados	-
Coesão entre Partículas	ausência de coesão entre partículas, mesmo quando molhados	ausência de coesão quando o sedimento está seco; quando húmido, as partículas aderem umas às outras devido à tensão superficial do filme de água que as envolve;	coesão mesmo a seco	elevada coesão, mesmo a seco
Transporte	normalmente efetuado por rolamento (em casos especiais, podem ser transportados em suspensão)	por rolamento ou por saltação; quando a velocidade do fluxo é elevada, entram em saltação intermitente e, mesmo, em suspensão; verifica-se um gradiente nos tipos de transporte, sendo o transporte em suspensão frequente nas frações granulométricas mais finas e mais raro nas grosseiras;	em suspensão (em princípio, ausência de transporte por rolamento)	em suspensão (ausência de transporte por rolamento e saltação)
Porosidade	Grande	média a pequena, dependendo do <i>fabric</i> (ou arranjo), isto é, da forma como as partículas se dispõem umas relativamente às outras;	Muito pequena	Extremamente reduzida; em geral existe impermeabilidade
Fenômenos de adsorção	geralmente ausentes	geralmente nulos a pequenos	fenômenos de adsorção	fenômenos de adsorção e de absorção são frequentemente intensos

Fonte: Adaptado de Dias, 2004.

2.2.2 ARGILOMINERAIS

Os sedimentos são classificados de acordo com o tamanho de suas partículas. A troca de íons da coluna d'água com o sedimento aumenta na fração de argila, não só pela existência de uma maior área superficial específica, como também porque nessa fração ocorrem argilominerais de diferentes grupos, alguns com elevada capacidade de troca de cátions. A Tabela 2 apresenta a capacidade de troca catiônica (CTC) e aniônica (CTA) dos grupos mineralógicos e da matéria orgânica.

Tabela 2 - Capacidade de troca catiônica (CTC) e aniônica (CTA) dos grupos mineralógicos e da matéria orgânica, em miliequivalentes por 100 g (pH=7,0)

	CTC (meq 100 g ⁻¹)	CTA (meq 100 g ⁻¹)
Caulinita	3-15	2
Montmorilonita	80-150	1
Ilita	10-40	3
Vermiculita	100-150	0
Clorita	10-40	-
Matéria Orgânica	150-500	-

Fonte: Adaptada de Lemes et al. (2003).

Fatores como tamanho da partícula e grau de cristalinidade dos argilominerais influenciam a sorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas. A tendência observada é que, quando o tamanho das partículas diminui, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam no sedimento de fundo (LEMES et al., 2003; KOCHER, 2014).

Os argilominerais são minerais constituintes e característicos das argilas, contendo silicatos hidratados com a estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros de SiO₂, ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos apresentando elementos traço di e trivalentes. Os argilominerais são constituídos por partículas de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2mm (GOMES, 1986).

Os argilominerais são divididos em grupos com base nas semelhanças de composição química e na estrutura cristalina. Estes se dividem em famílias,

estruturadas de acordo com a forma pela qual as folhas tetraédricas estão ligadas às octaédricas. Quando as camadas do argilomineral compreendem 1 folha de octaedros e 1 folha de tetraedros, esse arranjo estrutural é denominado 1:1, da mesma forma quando as camadas compreendem 1 folha de octaedros e 2 de tetraedros, como um sanduíche, é denominado 2:1. Existem ainda os argilominerais fibrosos, representados pela sepiolita e paligorsquita. As diferenças entre os argilominerais aparecem durante sua formação na natureza, por exemplo, os íons silício, alumínio, magnésio, potássio e etc, podem ser substituídos por outros cátions (VOSSEN, 2009).

Existem várias classificações para os argilominerais. Na Tabela 3 é apresentada uma das mais utilizadas.

Tabela 3 - Grupos de argilominerais

Família	Grupo	Argilominerais	Área Superficial (m ² g ⁻¹)
2:1	Esmectitas	Montmorilonita, Saponita, Hectorita	150-800
1:1	Caulinita	Caulinita, Haloisita	15-60
1:1	Serpentinas	Amianto, Crisotila, Antigorita	-
2:1	Talco-Pirofilita	Talco e Pirofilita	-
2:1	Micas	Ilita, Mica Moscovita, Sericita, Lepidolita	50-100
2:1	Vermiculitas	Macro-vermiculitas	-
2:1	Cloritas	Clorita	-

Fonte: Adaptado de Gomes (1986).

Os argilominerais possuem capacidade sortiva ou capacidade de troca catiônica, devido pela presença de cargas elétricas em sua estrutura cristalográfica. Cargas elétricas são provenientes da substituição isomórfica dos cátions dentro da estrutura dos argilominerais, preferencialmente negativas, além das cargas elétricas negativas originadas pela desprotonação dos grupamentos Al-OH ou Si-OH, com o aumento de pH no meio (SOUZA et al., 2015).

2.2.3 SEDIMENTOS x AVALIAÇÃO AMBIENTAL

Para avaliar a contaminação de um rio, uma das melhores formas é através da análise do sedimento, pois segundo Soares (2004), qualquer resíduo lançado no

corpo hídrico fica retido no sedimento, e, dessa forma, passa a atuar como testemunho do que ocorreu na coluna de água.

De fato, os sedimentos, sejam em ambientes de água doce ou marinha, são os reservatórios naturais de diversos compostos químicos, introduzidos nos ecossistemas aquáticos como resultados de atividades antrópicas (GARCIA et al., 2011), tornando-se fontes poluidoras não pontuais (SIQUEIRA et al., 2005).

A proporção entre minerais e material orgânico nos sedimentos varia substancialmente em função do lugar. Os sedimentos são de extensa relevância ambiental porque é o lugar onde se depositam diversos produtos químicos: principalmente metais e compostos orgânicos, e através deles os produtos tóxicos podem ser transferidos para os organismos que habitam essa área (BAIRD, 2002). Uma vez no sedimento, esses contaminantes podem se associar a certas partículas, transformando-se em espécies não disponíveis para o ecossistema. Entretanto, uma modificação brusca no ambiente pode fornecer ao ambiente espécies químicas em formas mais ou menos tóxicas, que migram do sedimento para os organismos bentônicos ou para a coluna d'água. Níveis elevados de contaminantes persistentes no sedimento podem ou não acarretar efeitos para a biota aquática, dependendo de uma série de fatores que alteram a biodisponibilidade e a toxicidade (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

A avaliação ambiental da distribuição dos metais pesados nos sedimentos tornou-se uma ferramenta utilizada por diversos pesquisadores, com o objetivo de conhecer o estado atual dos ecossistemas aquáticos (GOMES et al., 2010). Essa avaliação pode ser feita a partir da determinação da concentração total do elemento de interesse no sedimento (PEREIRA et al., 2007) ou de fracionamento do sedimento através do estudo apenas de granulometrias finas.

2.2.4 PADRÕES DE QUALIDADE DOS SEDIMENTOS

Uma extensa heterogeneidade de atividades recreativas são desenvolvidas nos ecossistemas aquáticos, seja com contato primário (por ex, natação) ou não (por ex, pesca e passeios de embarcação). Estuários, rios e lagos são utilizados para dispor de uma variedade de resíduos industriais, agrícolas e urbanos. Desse modo, nos últimos anos, países como Canadá e o EUA, têm aplicado um desenvolvimento

de uma administração “eficiente” que integralize recursos naturais (como paisagens e recursos hídricos), os processos ecológicos (processos físicos, químicos e biológicos) e as atividades humanas para sustentar ou recuperar a integridade dos ecossistemas (QUINÁGLIA, 2012).

Neste sentido, parâmetros físicos, químicos e biológicos têm sido caracterizados para determinar a qualidade dos ecossistemas aquáticos e sua integridade. Esse estudo fornece um conhecimento científico para o desenvolvimento de objetivos de qualidade ambiental específicos do local, formando um suporte dos métodos de administração da água que integram de fato os interesses sociais, econômicos e ambientais de uma forma que suporte, em longo prazo a sustentabilidade (CANADÁ, 2003; QUINÁGLIA, 2012).

O Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME), no documento “Canadian Environmental Quality Guidelines”, estabelece critérios e padrões de qualidade de sedimento (CANADÁ, 2003).

O CCME utiliza dois valores orientadores para os parâmetros de qualidade do sedimento, as orientações provisórias de qualidade de sedimento (TEL) e o nível de provável efeito (PEL). Esses valores padrões foram obtidos a partir de inúmeros testes biológicos em que se avaliou a toxicidade dos compostos adicionados aos sedimentos, em níveis crescentes de concentrações, sobre as espécies controle. Como se trata de controle biológico, as concentrações dos metais nos sedimentos referem-se à fração pseudo total, tendo a extração ocorrido sem a presença de ácido fluorídrico e/ou perclórico. O “PEL” define o nível acima do qual os efeitos adversos são esperados com frequência e sobre mais de 50% da biota. O TEL define o nível abaixo do qual esses efeitos são raramente esperados sobre menos de 25% da biota (CANADÁ, 2003).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), nos documentos “Water Quality Criteria” e “National Estuary Program Coastal Condition Report” utiliza padrões de qualidade para caracterizar metais contaminantes em sedimentos. Os critérios adotados para os sedimentos são os valores orientadores padrão em nível de efeito mais baixo (LEL) e o em nível de efeito severo (SEL) (NOOA, 2019). Esses valores orientadores estão apresentados na Tabela 4 para alguns metais presentes em sedimentos de água doce e/ou de ambiente estuarino.

Ministério do Meio Ambiente brasileiro regulamenta padrões de qualidade de sedimentos para os recursos hídricos brasileiros: Resolução CONAMA Nº 454, de 1º

de novembro de 2012, que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento de sedimento, em águas sob jurisdição nacional.

A Resolução do CONAMA 454 de 2012 classifica os padrões em níveis 1 e 2. O nível 1 representa o limite abaixo do qual há baixa probabilidade de efeitos adversos à biota, enquanto o nível 2 representa o limite acima do qual há um provável efeito adverso à biota. A caracterização química para determinar as concentrações de metais no sedimento a fim de utilizar esta classificação deverá ser feita na fração total (areia + silte + argila) através de extração pseudo-total, utilizando ácido nítrico ou metodologia similar (BRASIL, 2012).

A Tabela 4 mostra valores de referência para alguns elementos traço para caracterização da qualidade do sedimento, segundo critérios adotados por órgãos ambientais internacionais (CCME e NOAA) e também no Brasil (CONAMA).

Tabela 4 - Valores de referência para alguns elementos traço (em mg kg⁻¹) para caracterização da qualidade do sedimento de água doce e/ou de estuarino, segundo critérios adotados por órgãos ambientais internacionais e do Brasil

		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Canadá	TEL	5,9	0,6	37,3	35,7	18	35,0	123
	PEL	17,0	3,5	90	197	35,9	91,3	315
EUA	LEL	6,0	0,6	26	16	16	31	120
	SEL	33	3,53	110	110	75	250	820
Brasil	Nível 1	5,9	0,6	37,3	35,7	18	35	123
	Nível 2	17	3,5	90	197	35,9	91,3	315

Legenda: TEL - *Threshold Effect Level* (Nível de efeito limiar); PEL - *Probable Effect Level* (Nível de efeito provável); LEL - *Lowest Effect Level* (Nível de efeito mais baixo); SEL - *Severe Effect Level* (Nível de efeito severo)

Fonte: (CANADÁ, 2003; NOAA, 2019; BRASIL, 2012).

Os valores de referência para os elementos traço no Canadá e Brasil são iguais, Tabela 4, isto é, o CONAMA adota os mesmos valores da CCME.

2.2.5 Risco Ecológico

Avaliação de Risco Ecológico (ARE) é o processo de determinação da probabilidade de ocorrência de um efeito adverso em organismos, populações,

comunidades ou ecossistemas expostos a substâncias químicas, podendo ser aplicada na análise qualitativa de recursos hídricos. As abordagens desenvolvidas nos EUA e na Holanda para AREs são reconhecidas mundialmente e têm influenciado a criação de protocolos nacionais em diversos países.

No Brasil, a aplicação da ARE ainda é incipiente. Atualmente, existem poucos estudos aplicados no território brasileiro e não há uma norma ou legislação nacional que regule sua implementação. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo aprovou a decisão de diretoria nº 38/2017, a qual define requerimentos gerais para AREs, com atuação legal em âmbito estadual (SILVA et al., 2017).

Segundo Hakanson (1980), o risco ecológico potencial é calculado através da sensibilidade do sistema aquático que depende de sua produtividade. O índice de risco ecológico potencial (RI) foi introduzido para avaliar o grau de poluição dos sedimentos em função da presença de elementos traço, de acordo com a toxicidade dos elementos e a resposta do meio ambiente.

Conforme proposto por Matschullat et al. (2000), *background* seria uma medida relativa usada para distinguir concentrações naturais de um dado elemento e a influência das atividades antrópicas nessas concentrações.

De acordo com Hakanson (1980), os níveis de background mais utilizados são: estabelecendo uma base com referências geológicas em níveis gerais (como o proposto por Turekian & Wedephol, 1961) e em seguida utilizando-a como padrão para todas as comparações; ou estabelecendo uma base com referências geológicas locais a partir de amostras coletadas a uma determinada profundidade abaixo do sedimento superficial para cada núcleo de sedimentos. No primeiro caso todas as variações locais são ignoradas, enquanto no segundo todas as diferenças locais são enfatizadas.

Quanto ao fator de resposta tóxica, T_r^i para cada elemento, são utilizados valores calculados e estabelecidos por Hakanson (1980), associando os elementos traço às suas toxicidades (Tabela 5).

Tabela 5 - Fator de resposta tóxica (T_r^i) para cada elemento traço

Elemento traço	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
T_r^i	10	30	2	2	5	40	1	5	5	1

Fonte: Hakanson (1980).

2.3 MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS E ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA

Os sedimentos são gerados a partir dos processos de degradação física e química em grande escala de rochas ou solos, sendo importante obter o máximo de informações sobre sua origem, características mineralógicas e físico-químicas, bem como os possíveis fatores ambientais que controlam os processos de intemperismo, transporte e deposição (SOARES et al., 2004).

A determinação da matéria orgânica (MO) associada à granulometria em amostras ambientais tem merecido grande atenção dos pesquisadores. A matéria orgânica transportada pelos cursos de água, seja particulada ou dissolvida, pode agregar-se a materiais geológicos, sedimentar e formar os sedimentos de cursos de água e lagos. As interações da matéria orgânica com o material geológico levam a formação de ácidos orgânicos livres, que aumentam a acidez do meio aquoso, podendo causar aumento na taxa de intemperismo químico de rochas e assim enriquecendo o meio (DIAS e LIMA, 2004).

As determinações da MO nos sedimentos podem auxiliar de forma precisa a sua origem através da razão C/N e a fonte utilizando a composição isotópica dos isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$).

Os isótopos estáveis apresentam diversas possibilidades de monitorar a origem e modificações que o ambiente aquático passa, tais como uso da terra, processos geoquímicos, acumulação e absorção na cadeia trófica. Junto a composição isotópica utiliza-se a razão C/N para compreender o ciclo da MO e detectar as possíveis causas das mudanças ambientais (LIU et al., 2015).

A razão entre o carbono orgânico total e o nitrogênio total (C/N) é utilizada como um indicador da origem da matéria orgânica incorporada aos sedimentos, no qual podem ser: marinha ou terrestre em alguns ecossistemas. Esse parâmetro é apresentado através de uma razão simples peso/peso (ou %/%) ou pode ser apresentado como uma razão atômica (ou molar), podendo converter os valores de peso/peso para razão molar multiplicando o primeiro pelo fator de conversão 1,17 (PORTELA, 2013). A razão C/N entre 6 e 10 caracteriza a MO de origem marinha, enquanto que razão C/N maior que 20 pode indicar que composto terrestres são principais origens de MO para o sistema (MEYERS, 1994; MEYERS, 1997).

2.3.1 Emprego de técnicas para a determinação granulométrica

A análise das dimensões das partículas é importante, pois disponibiliza informações sobre determinados tipos de partículas e sobre as rochas que lhes deram origem, bem como o seu transporte (resistência das partículas, segundo a sua composição, à abrasão e à alteração química) e ambientes deposicionais (DIAS, 2004).

Especificamente para o estudo do tamanho das partículas do sedimento, é grande a variedade de técnicas disponíveis (Tabela 6). Dentre as mais utilizadas, devido à facilidade de operação estão o peneiramento e o espalhamento de luz (difração a laser).

Tabela 6 - Técnicas de Análise do Tamanho de Partículas no sedimento

Técnicas de análise	Observações e referências
Peneiramento	Medidas granulométricas diretas usando peneiras (BRITO et al, 2009; CIMA et al. 2014; TORRISI et al., 2016).
Microscopia Quantitativa; Contadores ópticos de partículas	Avaliações qualitativas e Análises preliminares de amostras através de imagens (ALLEN, 1997; PRADO e CAMPOS, 2009).
Espalhamento de luz; Turbidimetria (espalhamento de luz de pequeno ângulo)	Partículas se encontram em um meio líquido e passam através de um feixe laser (AMORIM, 2009; ARAUJO et al., 2017).
Espalhamento de nêutrons	Radiação emitida por radioisótopos que se formaram por bombardeamento de nêutrons (TUDELA, 2013).
Espalhamento por raio X	Determinação das fases cristalinas através da incidência de raios X (TUDELA, 2013)
Centrifugação/Ultra centrifugação/Sedimentação	Análise direta através de sedimentação (LIMA, 2001).

Fonte: Adaptado de Iacocca e German(1997).

O peneiramento é um método antigo com grande aplicação em laboratórios que utilizam medidas diretas. O equipamento utilizado para tal metodologia consiste em peneiras de malha de aço, com aberturas geralmente quadradas, sendo essas padronizadas e relacionadas entre si por uma progressão geométrica. Normalmente, efetua-se o peneiramento a seco e o tempo necessário é função da massa da

amostra a peneirar. Geralmente, 10 a 15 minutos são necessários no processo (PAPINI, 2005).

A difração a laser é um método pelo qual as partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho da partícula. Esses dados são enviados para softwares matemáticos que os convertem em tamanho da partícula (ARAUJO et al., 2017).

A difração a laser é a técnica mais utilizada atualmente, pois apresenta simplicidade operacional, reprodutibilidade, permite medições de partículas com tamanhos desde nanométricos até milimétricos, possibilita estudar a distribuição do tamanho de partículas dentro da fração argila, o que não ocorre com a técnica de peneiramento (DUR et al., 2004; BORTOLUZZI e POLETO, 2006).

2.3.2 Fracionamento isotópico

A utilização das razões isotópicas em estudos ambientais baseia-se na existência de diferenças na composição isotópica dos compostos que participam do processo em estudo, diferenças essas suficientes para serem detectadas pelo espectrômetro de massas. Tais diferenças ocorrem na natureza e são decorrentes de reações físico-químicas e/ou biológicas, possibilitando, desse modo, a discriminação de um tipo de isótopos (MARTINELLI et al., 1988).

Esse processo de discriminação isotópica é chamado de fracionamento isotópico, o qual pode ser resumido como um enriquecimento ou empobrecimento do isótopo pesado da amostra em estudo (produto) em relação a sua fonte (substrato) (LOPES, 2002).

Os isótopos de um mesmo elemento químico podem participar das mesmas reações que o isótopo mais abundante, formando compostos químicos que apresentam as mesmas características. Entretanto, isótopos diferentes apresentam tamanhos e massas atômicas diferentes, e reagem a taxas distintas. Processos físicos como evaporação e biológicos como a ação enzimática diferenciam os isótopos pesados. Além disso, as diferenças nas características cinéticas e de equilíbrio dos isótopos mais pesados provocam variações entre a composição isotópica da matéria e seus produtos. Essa diferença, que é o fracionamento

isotópico, é definida como a variação na razão de abundância isotópica decorrente de qualquer processo, sejam eles físicos, químicos ou biológicos (SOUZA et al., 2013).

Os isótopos denominados de estáveis não alteram a massa ao longo de sua existência, ao contrário dos chamados instáveis, que, por sua vez, modificam suas massas decorrentes da emissão de energia ou partículas subatômicas. Na natureza, os elementos são misturas dos seus isótopos com diferentes porcentagens em massa. Por exemplo, o carbono possui dois isótopos naturais: o ^{12}C e o ^{13}C , mas a abundância desses isótopos na natureza é diferente, uma vez que a ocorrência do ^{12}C é de aproximadamente 99% e do ^{13}C de 1% (ENGELMANN, 2018).

No entanto, a taxa dos isótopos estáveis de um dado elemento pode variar como resultado do fracionamento durante processos físicos, químicos e biológicos (CAXITO e SILVA, 2015). Normalmente os isótopos com menor massa atômica, são mais abundantes, enquanto que os isótopos com maior massa atômica são mais raros (MARTINELLI et al., 2009).

A razão isotópica (R) de um dado elemento é expressa pela relação entre o isótopo raro e o isótopo mais abundante (MARTINELLI et al., 2009). No entanto, a diferença isotópica entre os vários materiais é extremamente pequena e por isso, a razão isotópica relativa (δ) é expressa em relação a um padrão internacionalmente conhecido em partes por mil (‰), conforme mostra a Equação 1 (MICHENER e LAJTHA, 2008).

$$\delta = \left[\frac{(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}})}{R_{\text{padrão}}} \right] \times 1000 \quad (1)$$

Assim, δ = razão isotópica relativa de uma amostra, R_{amostra} = razão isotópica medida na amostra e $R_{\text{padrão}}$ = razão isotópica de um padrão internacional. A Tabela 7 apresenta a abundância isotópica dos padrões mais utilizados para os principais isótopos aplicados em estudos ambientais.

A análise de isótopos estáveis é uma forma de distinguir as fontes de contaminação do ambiente, na medida em que a composição isotópica de uma substância é única permitindo que substâncias quimicamente idênticas possam ser distinguidas (BENBOW et al., 2008; TAZIOLI e TAZIOLI, 2005). Essa técnica, juntamente com dados convencionais, permite obter informações que não são acessíveis por outros métodos ou são difíceis de serem obtidas (SANTOS et al., 2010).

Isótopos de carbono, por exemplo, são normalmente referenciados contra o padrão Pee Dee Belemnite (PDB), que é o valor medido em um Belemnita (fóssil marinho) do período Cretáceo da Formação Peedee, na Carolina do Sul, Estados Unidos. A aplicação do prefixo V a essa sigla (V-PDB) significa que o valor utilizado para a razão isotópica é aquele determinado pela International Atomic Energy Agency (IAEA), em Viena, Áustria (SOUZA et al., 2013).

Tabela 7. Abundância isotópica dos padrões utilizados para os cálculos dos valores de δ .

Razão isotópica	Padrão Internacional	Valor do Padrão
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)	0,0111802
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Ar atmosférico (AIR)	0,0036782

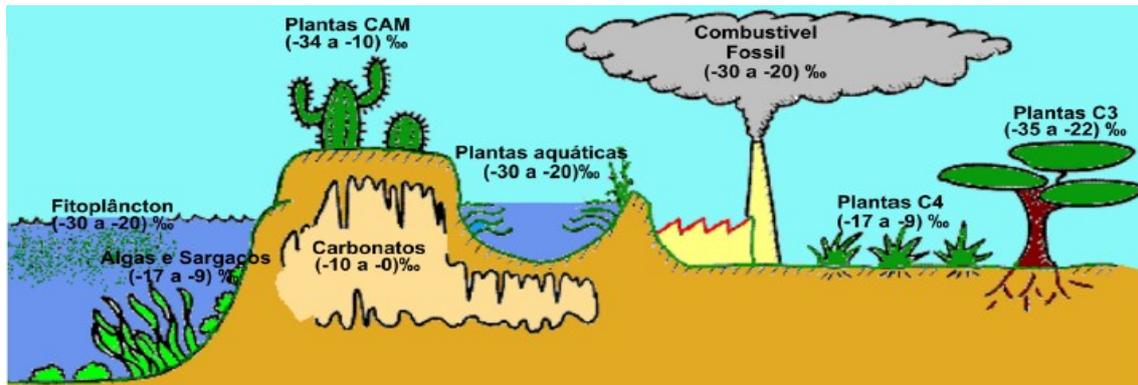
Fonte: Michener e Lajtha (2008).

Um valor de δ negativo significa que a amostra é empobrecida no isótopo pesado em estudo em relação a sua fonte, isso é a menor quantidade do isótopo pesado em relação ao isótopo leve; enquanto valores positivos de δ são observados quando a amostra é enriquecida no isótopo pesado do elemento em questão, em relação ao padrão utilizado, isso é, maior quantidade do isótopo pesado em relação ao isótopo leve.

2.3.3 Razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ no ciclo do carbono

Os compostos de carbono naturais de maior interesse apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre (0,0 a -110,0)‰ com relação ao PDB. Os processos metabólicos causam fracionamento do carbono. A Figura 3 ilustra algumas fontes e suas respectivas razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$.

Figura 3 - Fontes e valores de $\delta^{13}\text{C}$ comumente encontrados na natureza



Fonte: Souza et al. (2013).

A fotossíntese é o processo pelo qual as plantas, algas e alguns tipos de bactérias transformam a energia proveniente da luz solar em energia química, processo esse, fundamental para a manutenção da vida na terra. Nesse processo físico-químico os seres vivos clorofilados sintetizam compostos orgânicos a partir do CO_2 e H_2O na presença de luz solar. As plantas, no processo metabólico, causam fracionamento isotópico quando fixam o CO_2 ; o fracionamento depende do ciclo metabólico realizado pela planta. Os ciclos podem ser o C_3 de Calvin-Benson, C_4 de Hatch-Slack e CAM - Metabolismo Ácido das Crassuláceas (SOUZA et al., 2013).

A maior parte das plantas utilizam o mecanismo de Calvin (C_3), mecanismo fotossintético que produz um composto com 3 átomos de carbono (ácido 3 – fosfoglicérico) após a reação de fixação do dióxido de carbono, tornando a planta empobrecida no isótopo ^{13}C . Por outro lado, as plantas C_4 favorecem o mecanismo de Hatch-Slack, que produz ácido málico ou aspartato. Compostos com 4 átomos de carbono apresentam maior empobrecimento no isótopo ^{13}C (PORTELA, 2013).

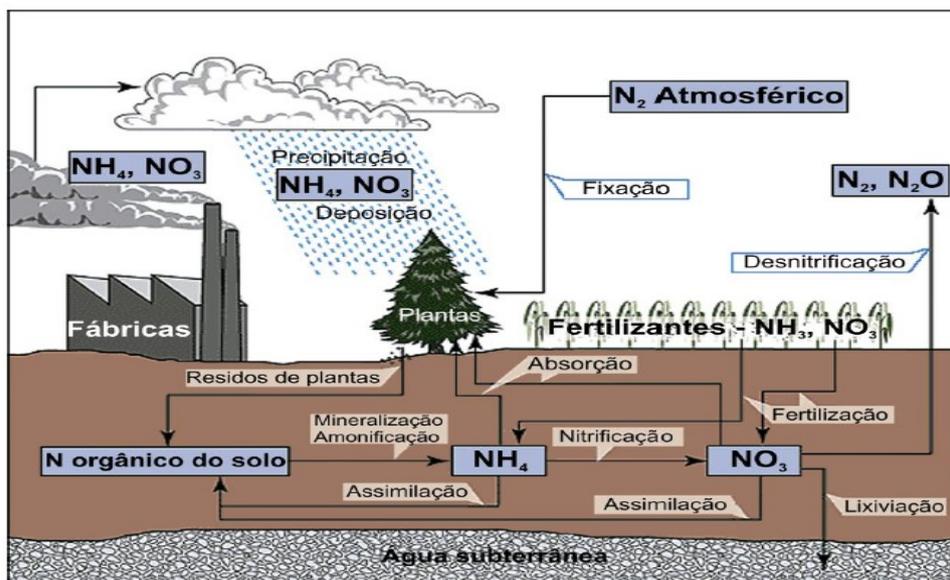
Segundo Portela (2013) afirma que valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ entre -32‰ e -26‰ caracterizam carbono orgânico dissolvido característico de água doce e valores entre -23‰ e -16‰ correspondem a sedimentos de água marinha. Em água doce, plantas do tipo macrófitas enraizadas absorvem CO_2 da atmosfera e passam a apresentar valores isotópicos mais negativos. Em água marinha, muitas espécies de macrófitas, algas e fitoplânctons absorvem carbonatos gerando assim valores maiores de $\delta^{13}\text{C}$ em relação à água doce.

2.3.4 Razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ ciclo do nitrogênio

A proporção de nitrogênio na atmosfera é 79% ocupado pelo nitrogênio molecular (N_2). Apesar disso, o N_2 não é utilizado diretamente pela maioria dos seres vivos, e sua utilização depende da atividade de alguns microrganismos e bactérias que transformam o nitrogênio molecular em amônia ou no íon amônio (NH_3 e NH_4^+ , respectivamente). Os organismos que realizam esse processo são os fixadores de N_2 , a fixação pode ser feita por radiação ou biofixação (SOUZA et al., 2013).

O ciclo natural do nitrogênio está representado de modo sucinto na Figura 4.

Figura 4 – Esquema resumido do ciclo do nitrogênio

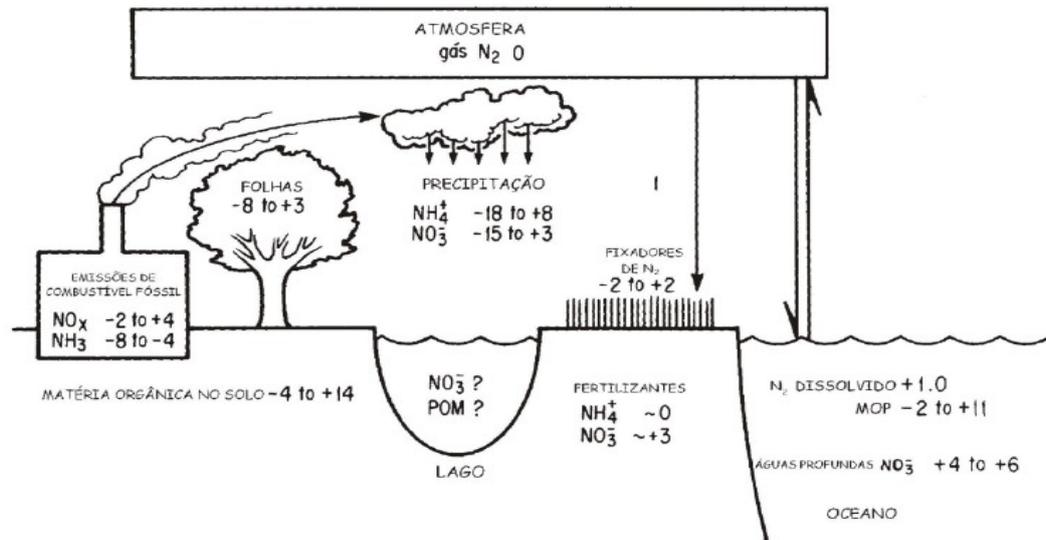


Fonte: Souza et al. (2013).

O termo fixação de nitrogênio refere-se a processos de conversão do N_2 em diversos compostos nitrogenados. Já o termo assimilação corresponde a sua incorporação pelos organismos e plantas, por compostos contendo nitrogênio como NO_x e NH_3 por exemplo (FERREIRA, 2008).

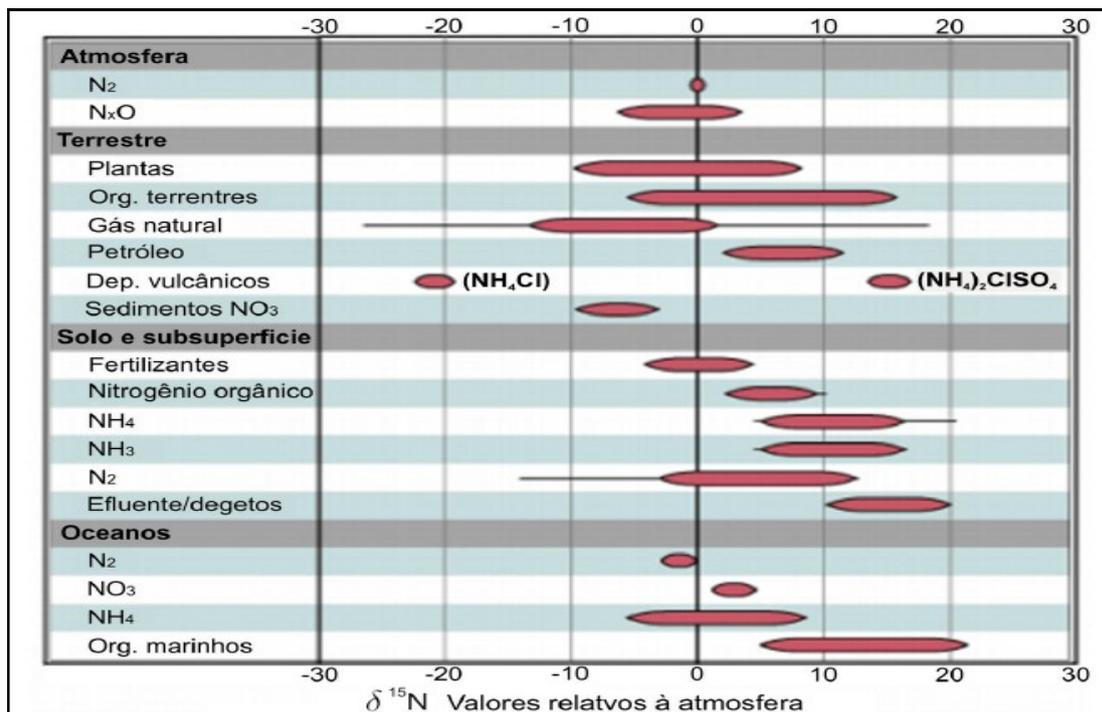
As Figuras 5 e 6 a seguir apresentam algumas importantes fontes e seus valores do $\delta^{15}\text{N}$ no ecossistema.

Figura 5 – Esquema ilustrando a distribuição do $\delta^{15}\text{N}$ no ecossistema



Fonte: Pereira e Benedito (2007).

Figura 6 - Valores de $\delta^{15}\text{N}$ comumente encontrados na natureza



Fonte: Souza et al. (2013).

A produção industrial de fertilizantes é baseada na fixação de nitrogênio atmosférico, no qual apresenta uma faixa de $\delta^{15}\text{N}$ de -4‰ a 4‰. Em dejetos de animais e esgotos domésticos, o nitrogênio é excretado na forma de ureia, que ao atingir os corpos d'água sofre hidrólise aumentando o pH do meio. Essa condição

de pH favorece a conversão da ureia em amônia. Entretanto, a amônia é facilmente volatilizada para a atmosfera, principalmente enriquecida pelo isótopo de nitrogênio mais leve, ^{14}N , deixando em solução amônia enriquecida em $\delta^{15}\text{N}$ (COSTANZO et al., 2001; TERANES e BERNASCONI, 2000).

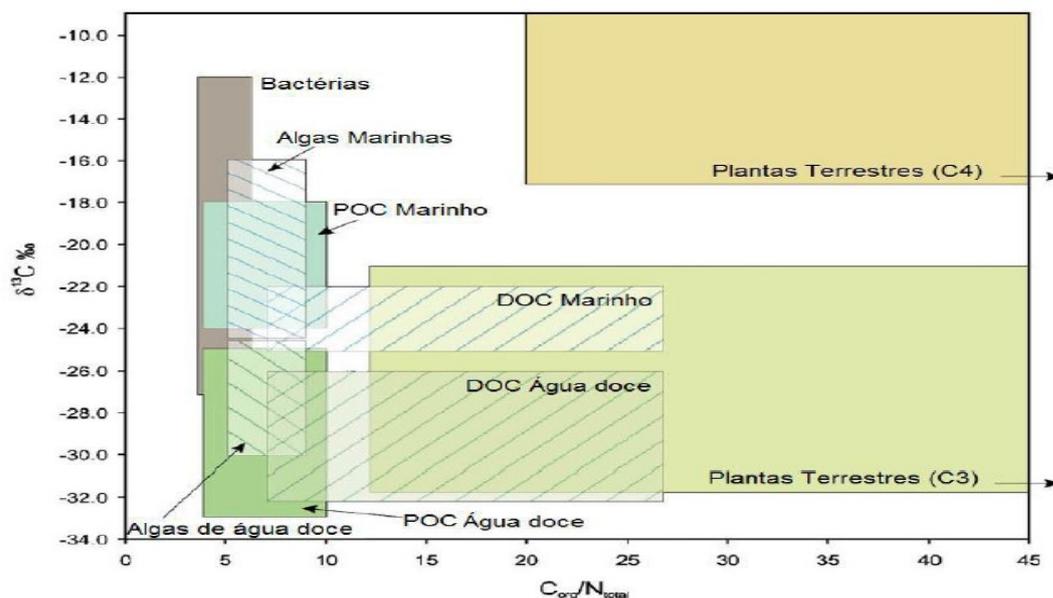
2.3.5 Razão C/N

A razão C/N pode ser utilizada para distinguir fontes alóctones (terrestres) e autóctones (produção interna). Fontes alóctones são aquelas formadas pelas plantas terrestres, que possuem moléculas com baixo teor de nitrogênio (ligninas, taninos, hemicelulose, celulose, suberina e cutina), resultando em maiores razões C/N (>20). Já as fontes autóctones são constituídas em sua maioria por bactérias e algas, as quais são ricas em proteínas, apresentando razões C/N que variam de 4 a 10 (HEDGES et al., 1997; MEYERS, 1994).

Há registros que indicam que valores de razão C/N acima de 10 representam composição tanto de origem marinha quanto terrestre no sedimento (STEIN, 1991).

Em 2006, Lamb et al. compilaram resultados de vários trabalhos que correlacionaram a composição isotópica de ^{13}C com razão molar C/N. A referida compilação está presente na Figura 7.

Figura 7 - Razão $\delta^{13}\text{C}$ e C/N para diferentes fontes de matéria orgânica em ambientes costeiros



Fonte: Portela (2013).

Carbono orgânico particulado (Particulate Organic Carbon – POC) é um termo amplo que engloba matéria orgânica suspensa como o fitoplâncton, como as algas verdes, por exemplo, e, em menor extensão, zooplâncton. Sendo que este é misturado com matéria orgânica terrestre de origem natural (por exemplo, detritos de plantas) e antropogênica (por exemplo, esgoto) em ambientes costeiros (YAMAGUCHI et al., 2003).

O carbono orgânico dissolvido (*Dissolved Organic Carbon* – DOC) é derivado principalmente do fitoplâncton no ambiente marinho e uma mistura de matéria orgânica terrestre e fitoplâncton no ambiente fluvial (GOÑI et al., 2003).

2.4 AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS

O procedimento de amostragem empregado aos sedimentos depende do objetivo do estudo e das características ambientais. As amostras de sedimento podem ser superficiais ou subsuperficiais. Segundo BAISCH et. al. (2003), as **amostras superficiais** são aquelas situadas no topo da coluna sedimentar ou na interface sedimento/água (em depósitos subaquáticos), ou sedimento/atmosfera (em depósitos subaéreos). Esses sedimentos apresentam características sedimentológicas, geoquímicas, físicas e biológicas determinadas pelos processos ambientais atuais. Já as **amostras subsuperficiais** consistem de material que está abaixo da interface sedimento/água ou sedimento/atmosfera, incluindo parte da coluna sedimentar.

A coleta de sedimentos superficiais pode ocorrer tanto com o auxílio de uma colher ou pá, quando se trata de sedimento em ambientes emersos, quanto com o uso de amostradores denominados de busca-fundo ou dragas, quando se refere a sedimentos submersos (BAISCH et. al., 2003). Existem diferentes tipos de dragas que são escolhidas a depender das necessidades amostrais. Na Figura 8 são apresentados alguns tipos de dragas que são empregados para amostragem de sedimentos.

Figura 8 - Dragas Van Veen usada em amostragem de sedimentos



Fonte: NSA (2016).

Para análises geoquímicas e granulométricas recomenda-se coleta utilizando dragas do tipo Van-Veen. Essa draga é de simples manejo, indicada para coleta de amostras de areia, argila, entre outras. Quando operada com cuidado, não causa perturbação na estrutura sedimentar (BAISCH et. al., 2003).

2.5 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRA

A maioria das técnicas espectrométricas requer a etapa de preparo da amostra, certamente devido ao fato de que, a amostra na forma de solução líquida possibilita a redução da introdução de carga orgânica dentro do espectrômetro, o que ocasionaria o entupimento do sistema e contaminação das lentes iônicas. Além disso, torna possível a calibração com padrões aquosos, minimiza as possíveis interferências de matriz e apresenta melhores resultados em relação à precisão e exatidão, quando comparadas com outras formas de introdução da amostra. Porém, deve se considerar que a etapa de preparo da amostra consome maior tempo, custo e chance de erros na análise. Com isso, tem se buscado métodos que simplifiquem a etapa de preparo da amostra, evitando os procedimentos de decomposição da mesma.

As técnicas mais utilizadas para o preparo de amostras de sedimentos, que são consideradas amostras de matriz complexa, são: a fusão, o ataque ácido em sistema aberto e o ataque ácido em sistema fechado ou sistema de digestão em micro-ondas com cavidade. Dentre essas técnicas a mais utilizada atualmente e recomendada pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e

Environmental Protection Agency (EPA) (BRASIL, 2012; USEPA, 2007) é a digestão através da radiação micro-ondas em sistema fechado, a fim de se obter o analito em solução para posterior determinação analítica.

2.5.1 Digestão por radiação micro-ondas em sistema fechado

A radiação micro-ondas é uma energia eletromagnética com frequência na faixa de 10^3 a 10^4 MHz. Essa radiação não ionizante provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna, mas não causa mudanças na estrutura molecular. Devido a esse mecanismo de *stress* induzido, ocorre o aquecimento (SANSEVERINO, 2002; ROSINI et al., 2004).

Os dipolos das moléculas influenciam na absorção das micro-ondas, sendo entretanto, necessário conduzir a digestão das amostras em presença de um ácido ou mistura de ácidos. De acordo com as características dielétricas dos líquidos, é gerado o aquecimento da amostra, criando assim, uma ampla corrente de convecção térmica a qual agitará e destruirá os filmes superficiais, ficando essa nova superfície exposta à solução contendo o(s) ácido(s), provocando a dissolução da amostra (ARRUDA e SANTELLI, 1997).

As principais vantagens da digestão assistida por radiação micro-ondas em sistemas fechados são: maior eficiência na dissolução em altas temperaturas; redução de riscos por perdas de analito por volatilização; redução de contaminação da amostra digerida e menor consumo de reagentes de alta pureza (KRUG, 2010).

Vários trabalhos têm utilizado a técnica de digestão assistida por radiação micro-ondas em sistemas fechados para a digestão de amostra de sedimentos fluviais. A Tabela 8 apresenta um resumo dos trabalhos encontrados na literatura referente a digestão por radiação micro-ondas em sistemas fechado para determinação de elementos traços em sedimentos fluviais .

Tabela 8 - Trabalhos descritos na literatura sobre digestão por radiação micro-ondas em sistemas fechado para determinação de elementos traços em sedimentos fluviais

Analitos	Preparo da amostra: Digestão sob radiação micro-ondas / ácido ou mistura de ácidos	Técnica de detecção	Referência
Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Zn, Be e V	12 mL de água régia (9 mL de HCl + 3 mL de HNO ₃)	ICP OES	SAKAN et al., 2011
Fe, Zn, Ni, Mn, Pb, Cu, Co, Cd e Cr	2,5 mL de HCl + 2,5 mL de HNO ₃	FAAS	RAJU et al., 2012
As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, and Zn	9,0 mL de HNO ₃ + 3 mL de HF	ICP-MS	HU et al., 2013
Tl, Bi, Ta, Mo, Cs, Co, Sn, Th, Nb, U, Cu, Cd, Ni, Ga, Cr, V, Rb, Pb, Hf, Sr, Ba, Zn, Mn, Zr e Ti	9,0 mL de HNO ₃ + 3 mL de HF	ICP OES	WANG et al., 2016
Zn, Cd, Pb, Cu, Cr e Ni	10 mL de HNO ₃	ICP OES	TRINDADE et al., 2012
As, Cd, Pb, Se, Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sb, Ti, V, Zn e Hg	Extração: Agitação e temperatura constante: 10 mL HCl 0,1 mol L ⁻¹ Digestão: radiação micro-ondas: 10 mL HNO ₃ 8 mol L ⁻¹	GF AAS CV AAS ICP OES	OLIVEIRA, 2012b
Hg e As, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Se e Zn	10 mL de HNO ₃	Analizador de mercúrio ICP-MS	KADOKAMI et al., 2013

2.6 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS

2.6.1 Emprego de técnicas espectrométricas

As técnicas espectrométricas são amplamente utilizadas para determinação de elementos traço em amostras ambientais.

As técnicas espectrométricas vêm sendo amplamente utilizadas na análise química em amostras de sedimentos para determinação de elementos traço. Dentre as técnicas mais amplamente empregadas estão a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) (exemplos: MESQUITA, 2014; BOSTELMANN, 2006; MELQUIADES et al., 2014; MIMURA, 2013); a espectrometria de absorção atômica

com forno de grafite (GF AAS) (exemplos: BOSTELMANN, 2006; MIMURA, 2013); espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) (exemplos: BOSTELMANN, 2006; ANTONIO, 2008); espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) (exemplos: BOSTELMANN, 2006; BENTLIN, 2012; RANGEL e CELINO, 2013); espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (exemplos: BENTLIN, 2012; LYRA, 2016); espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) (exemplos: DIAS, 2005; PINTO, 2010); espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e ablação com laser (LA-ICP-MS) (exemplos: AMANTE, 2004; OLIVEIRA, 2017); análise por ativação neutrônica (NAA) (exemplos: BOSTELMANN, 2006; COSTA e MENEZES, 2012); fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) (exemplos: MELQUIADES, 2014, LYRA, 2016); dentre outras.

O ICP OES é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de elementos traço em sedimentos fluviais, pois é multielementar, sendo capaz de determinar mais de 70 elementos em menos de 2min, dependendo do equipamento utilizado. Dependendo do arranjo instrumental, limites de detecção podem ser da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, porém determinações na faixa de mg L^{-1} são mais frequentes (ROSINI et al., 2006).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar através de parâmetros químicos e geoquímicos os sedimentos do baixo curso do rio São Francisco, nas cidades de Pão de Açúcar-AL, Niterói-SE, Traipu-AL, Gararu-SE, Xinaré-AL, Pindoba-SE, Penedo-AL e Ilha das Flores-SE, visando avaliar possíveis riscos ecológicos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos em relação aos sedimentos do Baixo curso do Rio São Francisco são:

- a) Caracterizar os sedimentos granulometricamente e o tipo de argilomineral presente.
- b) Quantificar os elementos As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, P e Zn por ICP OES em amostras de sedimentos superficiais e testemunhos visando realizar uma avaliação espacial dos seus níveis, e caracterizar a área em estudo de acordo com sua qualidade.
- c) Verificar a influência da vazão sob a qualidade dos sedimentos superficiais, considerando 3 campanhas de coletas entre 2014-2016.
- d) Avaliar os níveis de risco ecológico potencial em função de alguns elementos traços (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) de 2014-2016 em sedimentos superficiais.
- e) Identificar as possíveis origens e fontes de matéria orgânica através da composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ entre 2014-2016 em sedimentos superficiais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

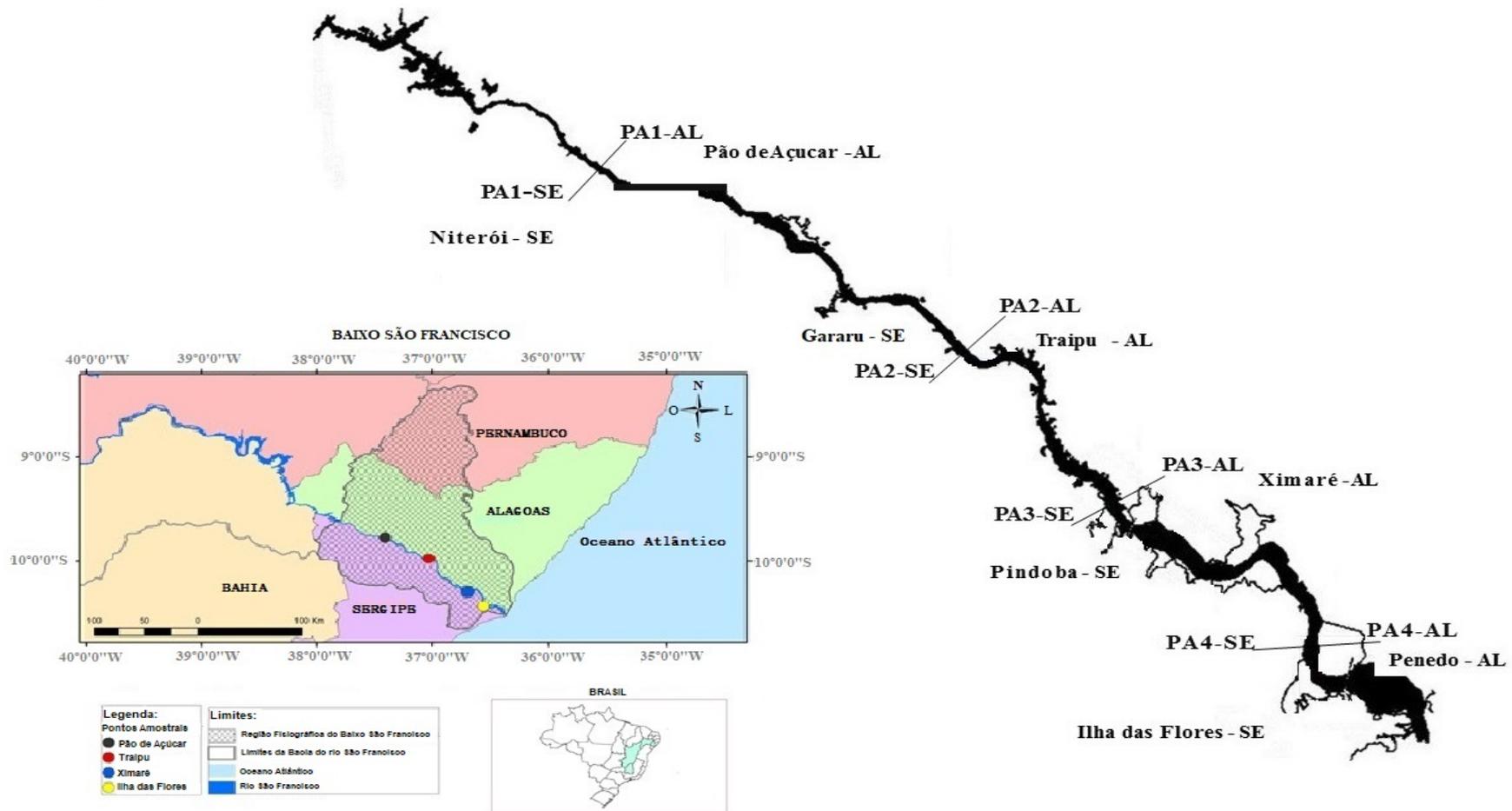
4.1.1 Estratégia de amostragem

Foram realizadas três campanhas de coletas de amostras de sedimentos superficiais (0-10cm) em quatro transectos amostrais selecionados no baixo curso do rio São Francisco para avaliar a qualidade do sedimento, sendo duas em período seco (fevereiro de 2014 e dezembro de 2015) e uma no período chuvoso (julho de 2016). Amostras de testemunho dos sedimentos foram coletadas em julho de 2016, em 7 localidades (Pão de Açúcar-AL, Niterói-SE, Traipu-AL, Gararu-SE, Xinaré-AL, Pindoba-SE, Ilha das Flores-SE) nas profundidade de 2cm a 44cm para a verificação da influencia das barragens no comportamento da sedimentação.

A Figura 11 apresenta um mapa localizando os quatro transectos com escolhidos à jusante da barragem Xingó para a realização das coletas de sedimento. Os pontos amostrais se encontram nas margens esquerda, no Estado de Sergipe e à direita, no Estado de Alagoas.

O transecto amostral 1 - (PA1) é constituído por um ponto na margem esquerda de Niterói-SE e outro na margem direita de Pão de Açúcar-AL. O amostral 2 - (PA 2) é constituído por um ponto na margem esquerda de Gararu-SE e por outro ponto na margem direita de Traipu-AL. O amostral 3 – (PA 3) é constituído por pontos na margem esquerda de Pindoba-SE e na margem direita Xinaré-AL. O amostral 4 – (PA 4) é formado na margem esquerda por um ponto em Ilha da Flores – SE e na margem direita por um ponto em Penedo – AL.

Figura 9 - Localização dos quatro transectos amostrais (PA 1 a PA 4) escolhidos para a avaliação da qualidade do sedimento no baixo São Francisco



Fonte: Autoria de Kaique Silva, 2018.

4.1.2 Amostragem de sedimentos superficiais e de testemunhos

As amostras de sedimento superficial foram coletadas de forma sistemática (0,0 a 10,0cm) do substrato foram obtidas utilizando-se uma luva de nitrila e saco plástico, usando-se draga Van Veen em aço-inóx, em localidades onde havia dificuldades para se chegar à margem de (5 a 10m) nos anos de 2014-2016. As amostras dos testemunhos foram coletadas utilizando-se tubos em PVC com diâmetro de 100mm e comprimento de 50cm. Essas amostras (testemunhos) foram coletadas apenas na campanha de julho de 2016, sendo essa uma recomendação da banca do exame de qualificação para a verificação da influencia das barragens sobre a sedimentação. Todas as amostras coletadas durante as três campanhas realizadas foram acondicionadas em sacos plásticos de 500g (para análises granulométricas, isotópicas ^{13}C e ^{15}N e de elementos traço, e armazenadas em caixas de isopor com gelo. Chegando-se ao laboratório do LAQUAM / IQ / UFBA - Salvador, as mesmas foram congeladas em freezers até o momento das análises.

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados no procedimento experimental foram: ácido nítrico concentrado (HNO_3 65% m m⁻¹ Merck, Alemanha) e água ultrapura, com resistividade específica de $18,2\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$, de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA). Soluções multielementares foram preparadas a partir de soluções estoque elementar contendo 1000mg L^{-1} (SpecSol®) dos elementos: As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, P e Zn. Foi utilizado material de referência certificado de argila (CRM 051- *Clay Soil*).

4.3 PREPARO DE AMOSTRAS

4.3.1 Limpeza e descontaminação dos materiais

As vidrarias, materiais plásticos e tubos de polietileno, foram: lavados com água, após terem ficado submersos em solução de detergente Extran a 3% (v v⁻¹)

por 24 horas; sendo em seguida enxaguados com água ultrapura e colocados em ácido nítrico (HNO_3 10% v v⁻¹), por um período mínimo de 24h. Por fim, os materiais foram novamente lavados com água ultrapura e secos a temperatura ambiente.

4.3.2 Procedimento de digestão parcial para amostras de sedimentos superficiais e testemunho

As amostras de sedimento foram submetidas ao procedimento de digestão seguindo o método EPA-3051A. O procedimento consiste na utilização de 350mg da amostra e 10mL de HNO_3 concentrado sob radiação assistida por micro-ondas empregando a rampa de aquecimento descrita na Tabela 9. Essa rampa de aquecimento foi adaptada de acordo com resultados obtidos para material de referência certificado de argila (CRM 051). Após resfriamento dos frascos de TMF as amostras foram transferidas para tubos de polietileno com capacidade para 50mL, sendo então adicionada água ultrapura até o volume de 35mL. Em seguida, os tubos contendo as amostras foram centrifugados por 10 minutos com 2500rpm para retirada do sobrenadante e posterior determinação dos analitos por ICP-OES, como pode ser visto em maiores detalhes em itens posteriores.

Tabela 9 - Rampa de aquecimento empregada na digestão parcial em forno de micro-ondas para as amostras de sedimentos superficiais e testemunho

Etapa	Tempo (min)	E (W)	Temperatura (°C)
1	10	1000	100
2	2	1000	100
3	8	1000	180
4	8	1000	180

Ventilação: 20 min

4.3.3 Liofilização

Os sedimentos superficiais e testemunhos foram congelados num freezer até temperatura final de congelamento de -20 °C. Após congelamento, cada saco plástico foi levado ao liofilizador por um período de 48 horas, usando um liofilizador CHRIST (modelo ALPHA 1-2). Em seguida à liofilização, as amostras foram

transferidas para recipientes plásticos e reservados em dessecadores sob vácuo, para posterior tratamento e análise.

4.3.4 Moagem

As amostras foram moídas em grau com pistilo, de forma que fossem obtidos tamanhos de partículas semelhantes. Em seguida, foram estocadas em recipientes plásticos previamente descontaminados e mantidos em dessecador até o momento da digestão ácida, análise granulométrica e análise isotópica.

4.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

As amostras foram peneiradas com abertura de malha 2mm. Cerca de 3g foi transferida para cadinho de porcelana e calcinada por 8h a 450°C. Dessas amostras cerca de 1,5g foram peneiradas com abertura de malha 500µm e transferidas para os tubos Falcon de 50mL, onde foram adicionados 20mL da solução de hexametáfosfato de sódio 0,1mol L⁻¹. Após a agitação durante 4 horas realizou-se a análise granulometria sedimentos pelo Analisador de Partículas a Laser (CILAS® modelo 1064) pelo método de difratometria a laser, comumente designado LALLS – Low Angle Laser Light Scattering. O equipamento foi utilizado por cooperação com o LEPETRO/IGEO/UFBA e apresenta faixa analítica de 0,04µm a 500µm, 64 detectores e 100 classificações de tamanho de partículas, além de dois emissores de laser para uma melhor precisão na faixa submicrométrica. No funcionamento do equipamento, um laser de He-Ne produz um feixe de luz monocromático, com λ de 830nm (banda do infra-vermelho) e outro com λ de 635nm (banda do visível), que iluminam uma célula de medida onde se encontram as partículas.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS

Cerca de 20g de argila seca foi peneiradas em peneiras com abertura de malha de 74mm. As argilas foram agitadas formando uma suspensão. A agitação foi feita empregando-se 200mL de água destilada e 5mL de NH₄OH. Em seguida a suspensão ficou em repouso por 24h. Com o auxílio de uma pipeta graduada de 10mL a fração fina da suspensão foi retirada evitando-se perturbação do sistema. A

fração retirada foram secas se em estufa a 100°C e posteriormente foram preparadas suspensões argila-água com concentração de 60mg de argila por 1cm³ de água destilada. Foram retirados 3mL da suspensão preparada e depositados cuidadosamente sobre uma lâmina de vidro do porta amostra utilizado no difratômetro. As lâminas foram secas em estufa a 100°C e posteriormente realizou-se o ensaio de difração de raios X, varrendo-se de 2 a 30° (escala 2θ) com velocidade de 1° min⁻¹. O Difratômetro utilizado foi o RIGAKU, Modelo D / MAX 2A apoiado por um Regulador Automático de Voltagem (170 - 240 v) de marca Peltron e um COOLER SMC, Mod. INR 242-3 de 200 v. O Registrador é composto de um PC - Pentium, centralizando os dados num Sistema / Software DATASCAN - MDI / ASC. Os difratogramas gerados foram analisados em programa de Análises Qualitativa e suas fases separadas com a utilização do programa Match (Phase Identification from Powder Diffraction). As análises foram em cooperação com o Laboratório de DRX Prof. Tersandro de Monteiro no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, através do Prof. Ernande Melo de Oliveira.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, os átomos do cristal em virtude do seu espaçamento uniforme, causam um padrão de interferência das ondas presentes no feixe incidente de raios X, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 2), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (ALBERS et al., 2002).

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (2)$$

onde, **n** é o número inteiro; **λ** é o comprimento de onda dos raios X incidentes; **d** é a distância interplanar; **θ** é o ângulo de difração.

4.6 ANÁLISE ISOTÓPICA

Cerca de 3g de cada amostra de sedimento liofilizado foi tratada com 10mL de HCl 1mol L⁻¹ para eliminação dos carbonatos presentes. Após 24 horas, as amostras foram centrifugadas durante 1min (3000rpm) e o líquido sobrenadante descartado. O procedimento foi repetido até que não ocorresse mais efervescência

na amostra. Em seguida as amostras foram lavadas cuidadosamente e centrifugadas por 3 vezes com água ultrapura, secas em temperatura $\leq 50^{\circ}\text{C}$ e então pesadas. Cada amostra (24 – 27mg) de sedimento foi pesada em uma cápsula de estanho, fechada e então submetida à análise elementar segundo método preconizado por Costa et al., 2011. O equipamento utilizado nas determinações, de carbono orgânico, nitrogênio e isótopos foi o analisador elementar CHNS-O Analyser Costech Instruments, Modelo ECS 4010, instalado no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) no Instituto de Física da UFBA. Para a análise isotópica o analisador elementar foi acoplado ao espectrômetro de massas Finnigan Delta Plus. Os gases utilizados no equipamento tinham grau de pureza (300Kpa de He e O₂, onde o He é o gás de arraste). No equipamento foi utilizado o detector de condutividade térmica (TCD), sendo o gás utilizado na combustão das amostras o O₂ com 30mL min⁻¹ durante 5 segundos e temperatura de trabalho do forno de 900°C.

4.7 MATÉRIA ORGÂNICA

O teor de matéria orgânica (MO) foi determinado de maneira indireta, obtido através da multiplicação da concentração do carbono orgânico pelo fator de conversão de Van Bemmelem (relativo ao percentual médio de carbono orgânico na MO), conforme a Equação 3 (ONOFRE et al., 2008):

$$\% \text{ MO} = \% \text{ COT} \times 1,724 \quad (3)$$

4.8 VAZÃO

As vazões foram obtidas no portal Hidroweb da Agência Nacional de Águas (ANA) através de dados diários do arquivo no formato Access (Sistema Hidro 1.3), referente ao período de 2014-2016. A Tabela 10 refere-se às vazões das localidades estudadas nesse trabalho no baixo curso do rio São Francisco.

Tabela 10 – Vazões das localidades estudadas do baixo curso do rio São Francisco

Localidades	Vazão (m³/s)
PA-AL e NI-SE (2014)	1203
PA-AL e NI-SE (2015)	1005
PA-AL e NI-SE (2016)	887
TA-AL e GA-SE (2014)	1253
TA-AL e GA-SE (2015)	925
TA-AL e GA-SE (2016)	843
XI-AL, PI-SE, PE-AL e IF-SE (2014)	1169
XI-AL, PI-SE, PE-AL e IF-SE (2015)	925
XI-AL, PI-SE, PE-AL e IF-SE (2016)	853

As vazões obtidas para Xinaré-AL, Pindoba-SE, Penedo-AL e Ilha das Flores-SE foram com base na cidade de Própria-SE, pois é a única mais próxima que encontra-se com sistema de medida de vazão.

4.9 FORNO DE MICRO-ONDAS COM CAVIDADE

No procedimento assistido por radiação micro-ondas foi empregado forno de micro-ondas com cavidade, modelo ETHOS EZ (Milestone, Sorisole, Itália). O sistema tem capacidade para 10 frascos de 100mL confeccionados em TMF (politetrafluoretileno (PTFE) modificado). O equipamento possui sensor de temperatura e pressão, que possibilita uma maior segurança no processo de digestão. Para descontaminação, os frascos de TMF foram aquecidos em estufa por um período de 4h a 180°C, sendo em seguida colocados em banho de ácido nítrico (HNO₃ 10% v/v), por 24h. Essa etapa foi realizada parcialmente no Departamento de Química Analítica do IQ/UFBA, laboratório do Grupo de Química Analítica (GPQA) da Profa. Maria das Graças Korn, e no Laboratório de Instrumentação e Desenvolvimento em Química Analítica (LINQA), do Prof. Josué Carinhanha Caldas Santos.

4.10 ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP OES)

A determinação de As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, P e Zn nos sedimentos superficiais foi empregado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente

acoplado simultâneo com visão axial ou radial (OPTIMA 7300 DV – PerkinElmer, EUA), com tocha de quartzo de corpo único, rede Echelle e detector SCD (Segmented charge Coupled), instalado no IFBA, sob a supervisão dos professores Luis Alexandre Dias Freitas e Wagner Piller Carvalho dos Santos. O sistema de introdução de amostras é constituído por uma câmara de nebulização do tipo ciclônica e um nebulizador GenCone™ - Low Flow. A curva analítica foi preparada a partir de solução multielementar, com concentração de 30 mg L^{-1} dos elementos, com faixa de trabalho de $0,05$ e $20,00 \text{ mg L}^{-1}$. As curvas foram preparadas em meio ácido, na mesma concentração dos digeridos, sendo a acidez residual dos digeridos determinada por titulação com hidróxido de sódio padronizado.

A determinação de As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, P e Zn nos testemunhos foi empregado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado simultâneo com visão axial (Agilent 5110), instalado no LEPETRO/IGEO/UFBA, sob supervisão da Química Sarah Adriana. Uma tocha de quartzo de corpo único foi utilizada para gerar o plasma. O sistema óptico foi equipado com arranjo óptico Littrow, rede Echelle e detector de estado sólido com arranjo de dispositivo de carga acoplada (CCD - Charge Coupled Device). O sistema de introdução de amostras foi constituído por uma câmara de nebulização do tipo ciclônica e um nebulizador concêntrico Seaspray.

O sistema óptico do ICP OES foi calibrado com solução de referência multielementar, sendo que o alinhamento da tocha foi realizado com uma solução de Mn $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. Foi realizado um estudo das linhas de emissão utilizando três linhas de cada elemento, e foram escolhidas considerando-se as intensidades dos sinais de emissão dos analitos, maior relação da razão sinal /ruído (SBR), maior sensibilidade calculado através do coeficiente angular da curva analítica e do coeficiente de determinação, bem como o perfil dos espectros e verificação de possíveis interferências, apresentadas na Tabela 11. A Tabela 12 mostra as características e parâmetros operacionais dos ICPs OES.

Tabela 11 - Elementos determinados no ICP OES e seus respectivos comprimentos de onda (nm) de suas linhas de emissão OPTIMA 7300 DV – PerkinElmer e Agilent 5110

Linhas de emissão	
As 188,980	
Cd 226,502	
Cu 324,752	
Cr 267,716	
Ni 231,604	Ni 216,555
Pb 220,353	
P 213,618	
Zn 213,857	

O Ni foi o único elemento que apresentou linhas diferentes nos dois ICPs OES.

Tabela 12 - Condições operacionais de medida do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco

Parâmetros	ICP OES OPTIMA 7300 DV	ICP OES AGILENT 5110
Câmara de nebulização	Ciclônica	Ciclônica
Nebulizador	GenCone™ - Low Flow.	Seaspray
Potência de medida (W)	1300	1200
Tempo de integração do sinal (s)	1	2
Vazão do gás do plasma (L min⁻¹)	15	15
Vazão do gás auxiliar (L min⁻¹)	1,5	1,5
Vazão gás de nebulização (L min⁻¹)	0,70	0,80
Vazão de bombeamento da amostra (mL min⁻¹)	0,70	0,70

4.11 Cálculo do Risco Ecológico

O fator de risco ecológico potencial, E_r^i , trata de cada analito individualmente; já o índice de risco ecológico potencial, RI, leva em consideração todos os elementos, representados em um único valor. O E_r^i e RI foram calculados conforme Equações 4, 5 e 6:

$$C_f^i = C_s^i / C_n^i \quad (4)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (5)$$

$$R_i = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (6)$$

Onde C_f^i é o coeficiente de poluição de um único elemento “i”; C_s^i é a concentração medida de cada analito “i” na amostra sedimentar; C_n^i é o valor de background associado a cada analito “i” e T_r^i é o fator de resposta tóxica para cada analito “i”.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

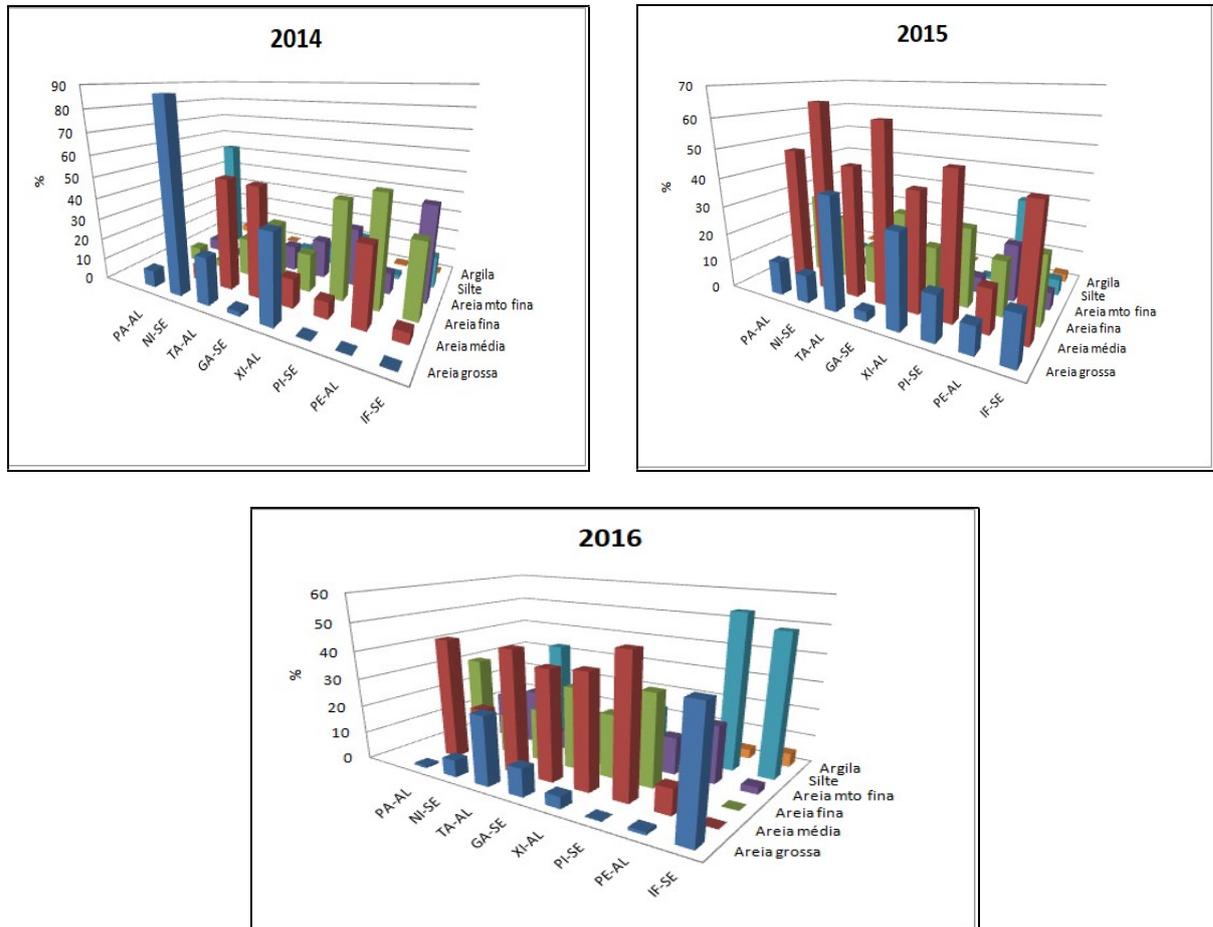
5.1 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS

Os sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco apresentaram percentual de fina (silte + argila), variando de 0,58 a 58,67%, e percentual de areia variando entre 41,42 e 99,42%. As areias encontradas estão em grande parte classificadas como areia média, fina e areia muito fina.

A Figura 10 apresenta a distribuição espacial da granulometria dos sedimentos superficiais utilizando difração a laser, mostrando como se diferencia entre as localidades. Nos pontos PA-AL e PI-SE ao longo dos três anos estudados (2014-2016), foi encontrada uma diminuição do teor de silte e argila e um aumento no conteúdo de areia, isso pode ser decorrente de movimentações de erosões. Já nos pontos NI-SE, TA-AL, GA-SE, XI-AL, PE-AL e IF-SE ocorreu um aumento de silte e argila, decorrente de menor velocidade das águas, o que provoca uma deposição maior de partículas finas.

Através dos resultados mostrados na Figura 10, observou-se que os maiores teores de finos concentraram-se na região de PE-AL e IF-SE, indicando uma menor influência do transporte de sedimentos nesse trecho do que no restante do canal, e permitindo uma maior taxa de sedimentação das partículas mais finas (que possuem baixa velocidade de decantação).

Figura 10 - Distribuição espacial e temporal da granulometria dos sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco em 2014, 2015 e 2016



As Figuras 11 e 12 apresentam a granulometria característica dos sedimentos em testemunhos por difração a laser, no baixo curso do rio São Francisco. De acordo com os resultados mostrados, pode-se inferir que Ilha das Flores (IF-SE) se destaca das demais localidades, pois apresenta granulometria com alto percentual de silte + argila, o que deve promover maiores retenções dos elementos traço.

Amorim (2009), através da difração a laser, chegou a resultados da análise granulométrica dos sedimentos nos Lagos da Várzea de Curuai-PA indicando, de maneira geral, predominância de sedimentos finos (silte e argila) no conjunto dos lagos. Dessa forma, reforça-se o entendimento de que, menor movimentação das águas leva ao acúmulo de frações granulométricas mais finas.

Liu et al. (2019) determinaram a granulometria de sedimentos superficiais ao longo de um estuário (Modaomen, China) através da difração a laser. Eles encontraram que, em geral, os sedimentos apresentaram uma proporção maior de silte e argila nas estações em direção ao mar, enquanto a proporção de areia

diminuiu gradualmente. O mesmo acontece com os resultados encontrados para as frações granulométricas do baixo curso do rio São Francisco.

Figura 11 - Resultados das frações granulométricas de testemunhos de sedimentos de Pão de Açúcar-AL, Niterói-SE, Traipu-AL, Gararu-SE coletados no baixo curso do rio São Francisco (Junho/2016)

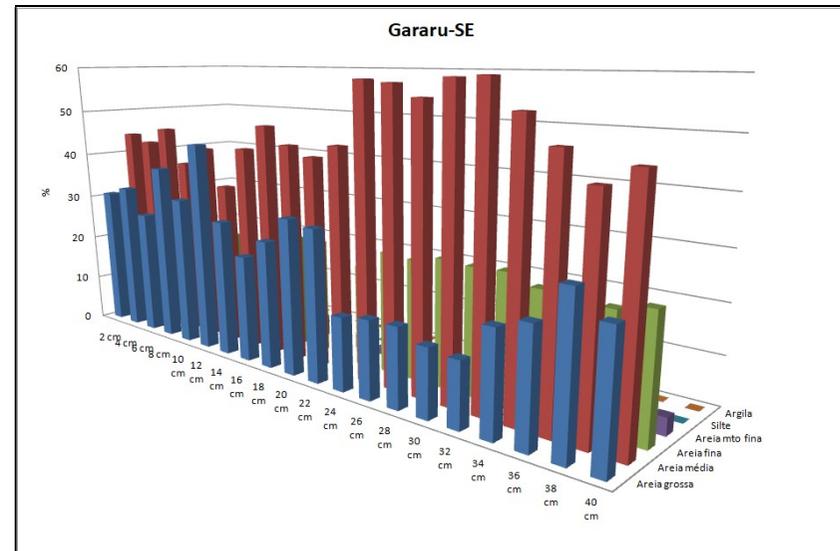
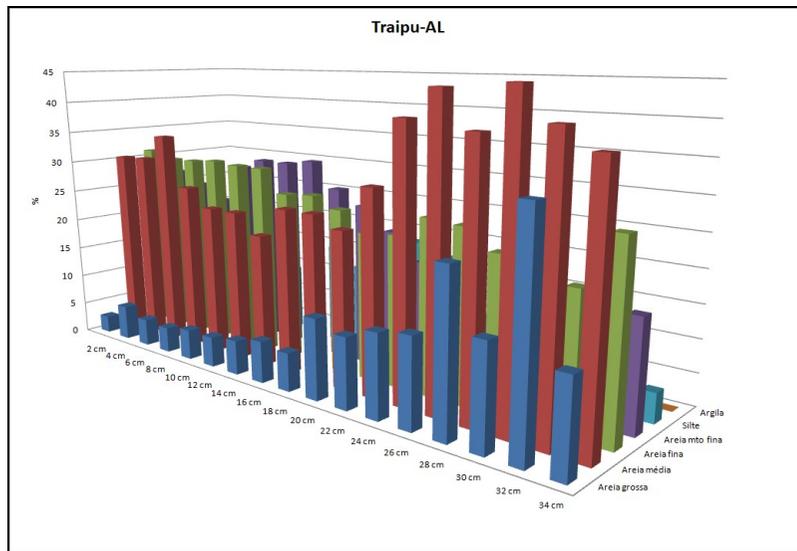
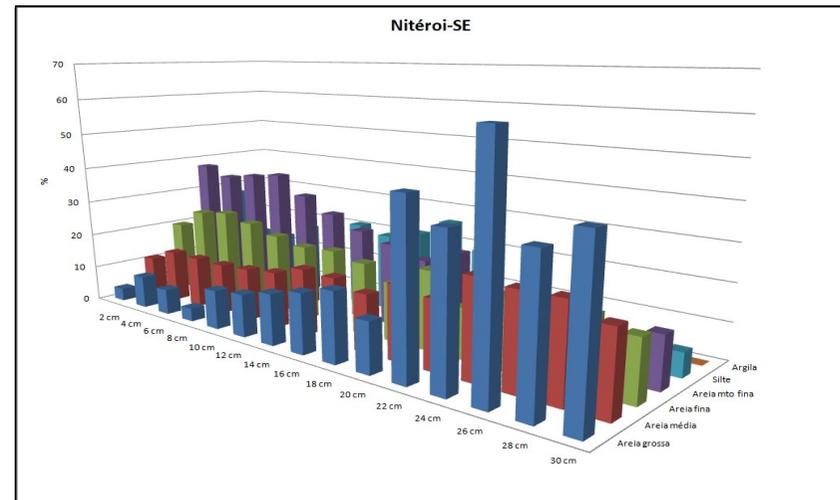
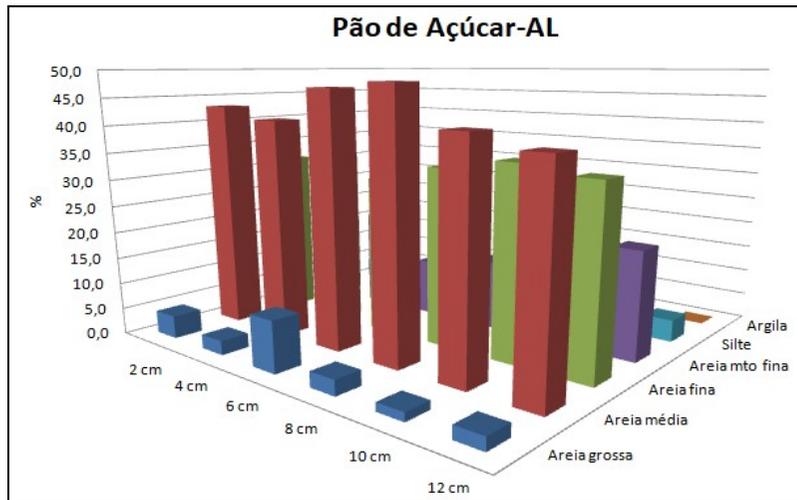
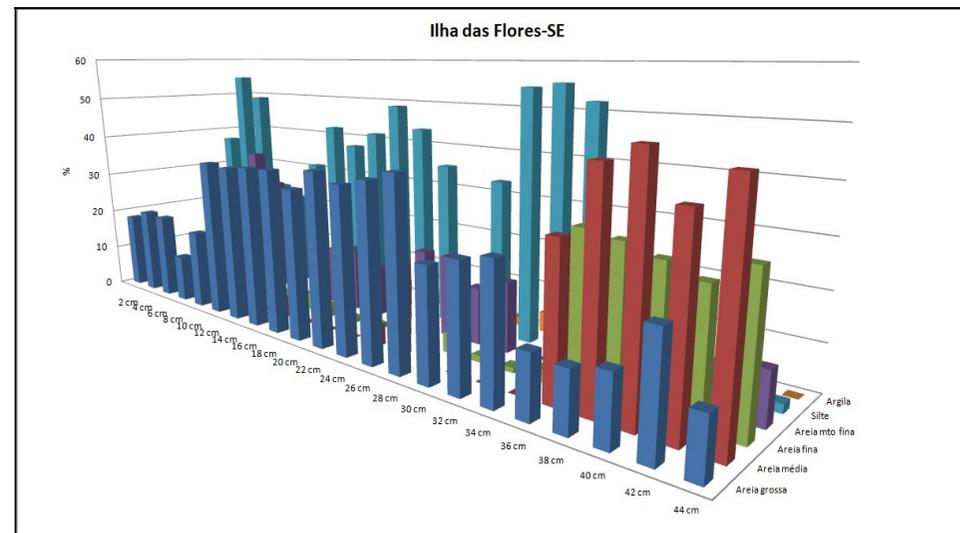
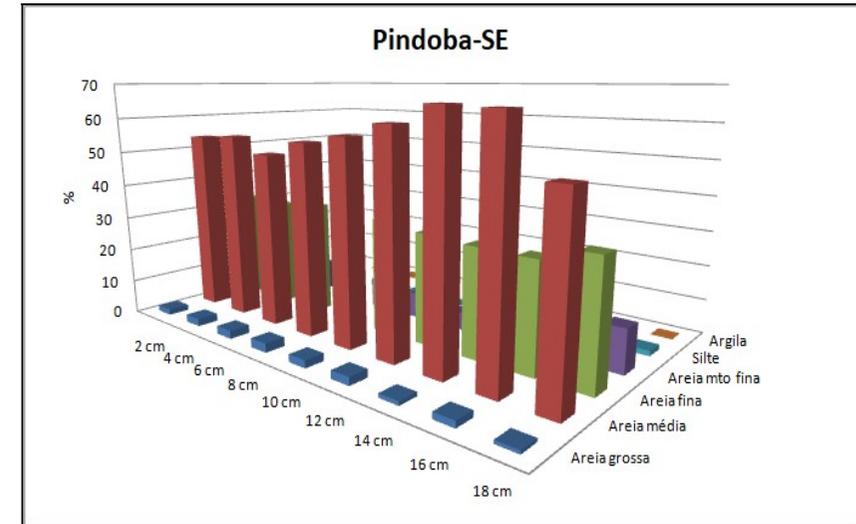
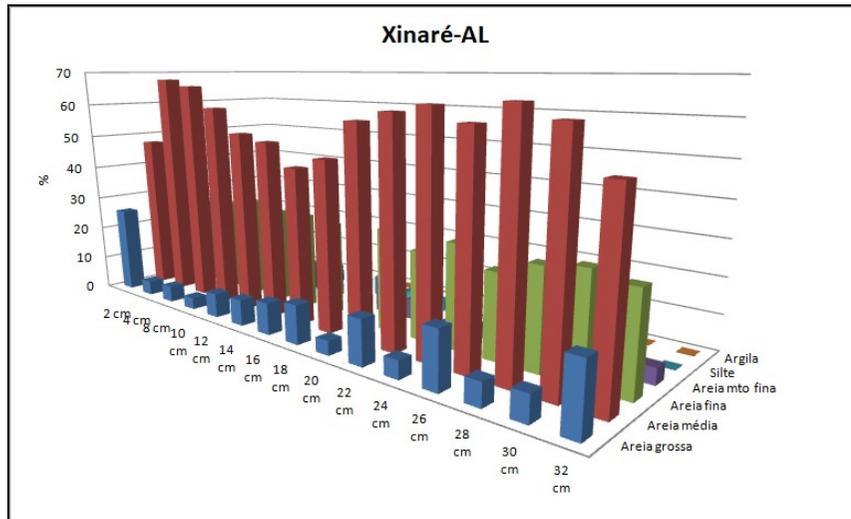


Figura 12 - Resultados das frações granulométricas de testemunhos de sedimentos de Pão de Açúcar-AL, Niterói-SE, Traipu-AL, Gararu-SE coletados no baixo curso do rio São Francisco (Junho/2016)



5.2 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

Os sedimentos foram analisados por difração de raios X e os difratogramas obtidos estão apresentados nas Figuras 13 e 14. A Tabela 13, apresenta as distâncias interplanares características dos argilominerais ali indicados, de onde se conclui que os cinco picos presentes nas Figuras 13 e 14 são dos argilominerais caulinita e illita. Na Figura 13c apenas sinais do argilomineral caulinita foi observado. Esses tipos de minerais apresentam menor área superficial, desfavorecendo o processo de adsorção, se comparado a outros grupos de argilominerais.

Segundo Michelli (2003), a caulinita é formada em condições de maior atividade do intemperismo químico, o qual lixivia a sílica e cátions alcalinos de minerais, como os feldspatos. Em climas úmidos, sua formação se dá através da maior precipitação em relação à evaporação. Já as illitas formam-se diageneticamente por precipitação direta de soluções ricas em potássio, ou por transformações de caulinitas ou esmectitas. Dessa forma a composição mineralógica dos sedimentos do Baixo São Francisco obtida neste estudo associa-se a atividades do intemperismo químico para a formação de caulinitas nas diversas localidades, assim como, a introdução de soluções ricas em potássio obtidos pela lixiviação dos fertilizantes, obtendo argilominerais do tipo illita.

Tabela 13 - Distâncias interplanares características em argilominerais

Distância Interplanar (Å) (pico principal)	Distância Interplanar (Å) (picos secundários)	Argilominerais	Composição
7,2	3,6	Caulinita (Ka)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
10	5,0 e 3,3	Illita (Il)	$(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$
14	7,0; 4,7 e 3,5	Clorita (Cl)	$(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg, Fe)_3(OH)_6$
12 ou 14	5,1 e 3,5	Montmorilonita (Mo)	$(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
14	-	Vermiculita (Ve)	$(Mg, Fe, Al)_3(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$

Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 13 - Difratoograma das argilas das localidades: a) Pão de Açúcar-AL, b) Traipu-AL, c) Xinaré-AL, d) Penedo-AL

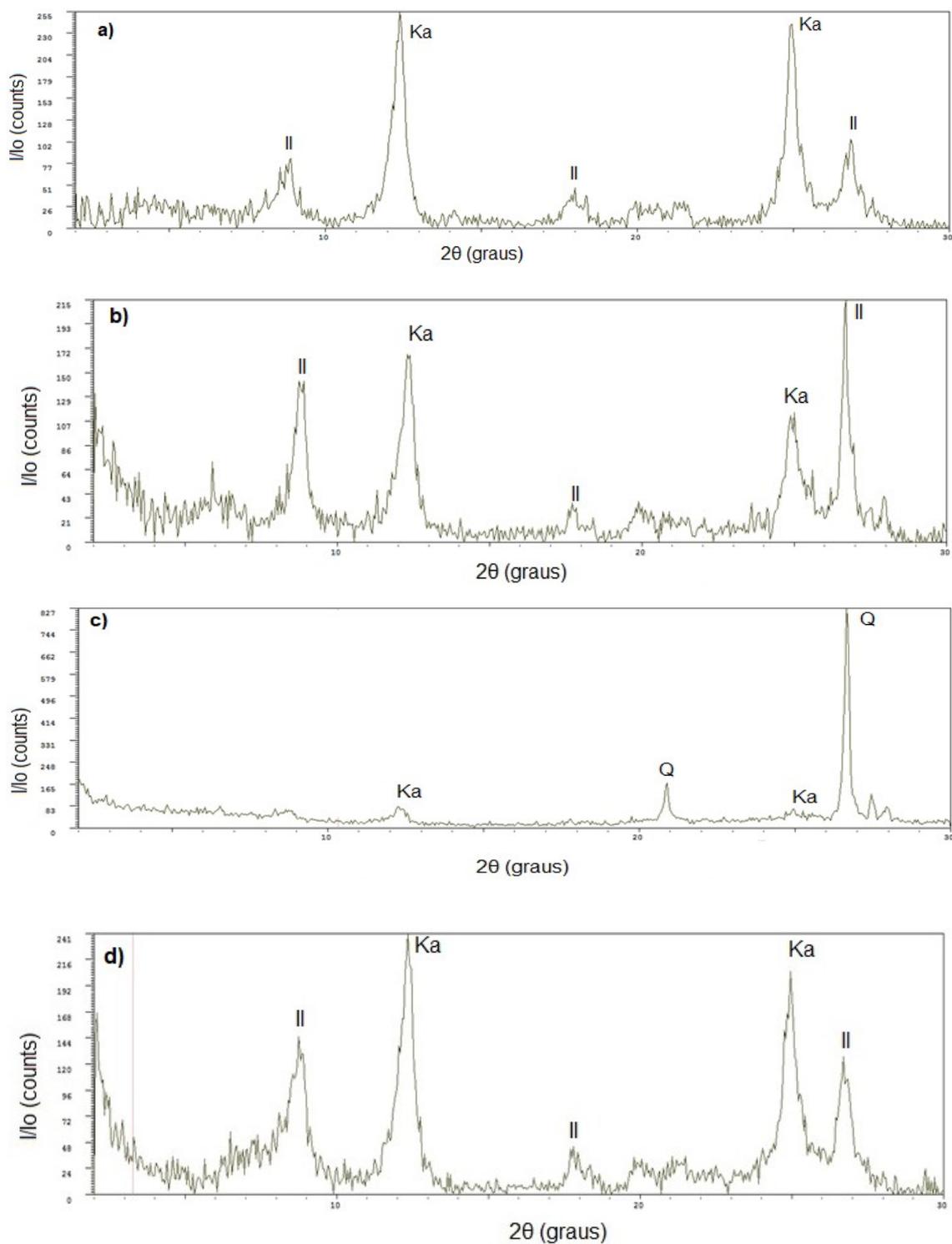
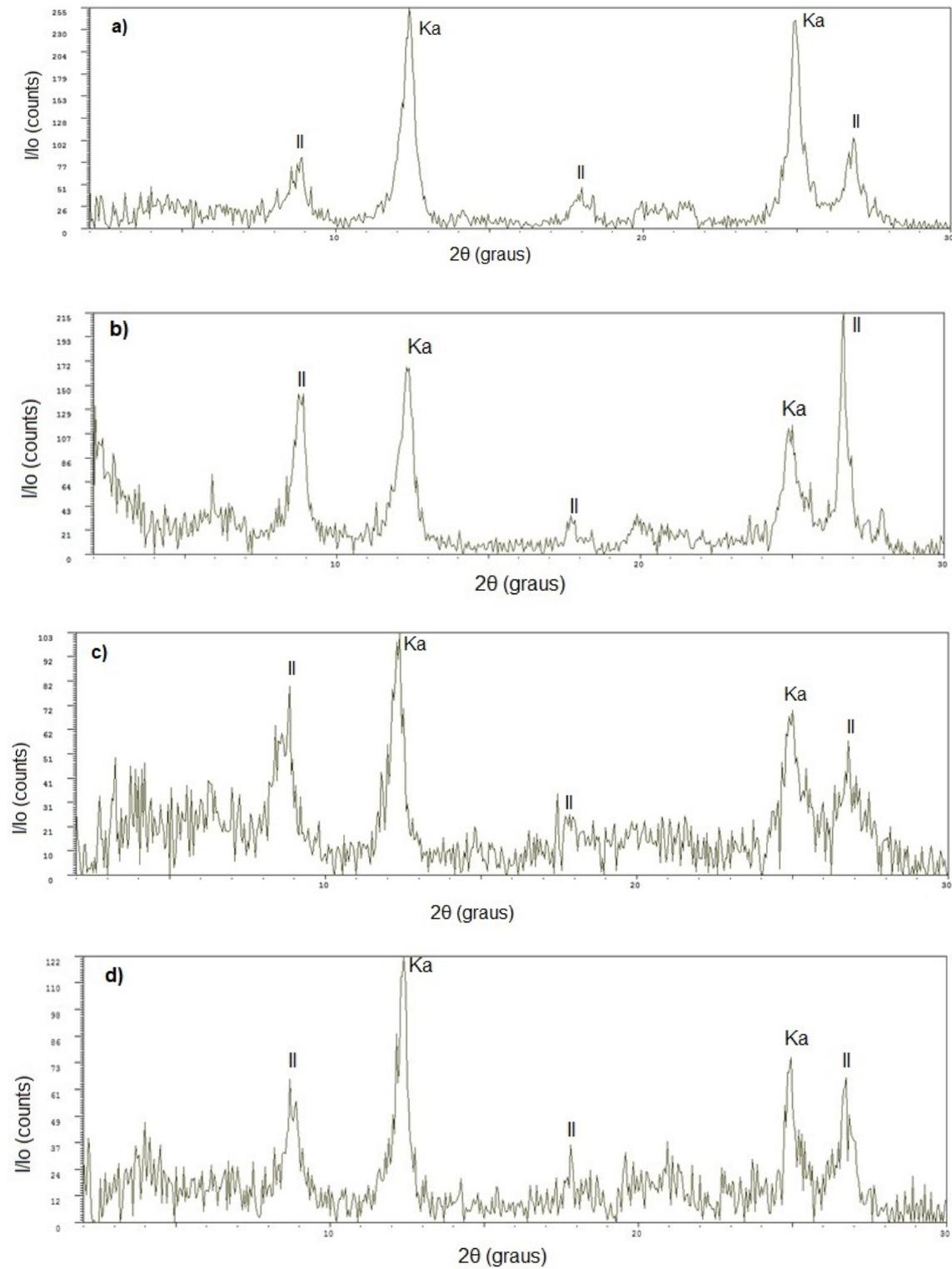


Figura 14 - Difratoograma das argilas das localidades: a) Niterói-SE, b) Gararu-SE, c) Pindoba-SE, d) Ilha das Flores-SE.



5.3 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO

5.3.1 Validação do método analítico

O procedimento adotado para o preparo de amostra (USEPA 3051A) refere-se a um método de referência padrão (USEPA, 2007). Esse fato não dispensa o acompanhamento de parâmetros analíticos importantes ao longo da execução do método. Dessa forma, alguns parâmetros analíticos foram testados assegurando a confiabilidade dos resultados.

5.3.2 Curvas de calibração

A determinação dos elementos traço em sedimentos empregando-se a técnica de ICP OES requer a execução de uma curva de calibração para cada elemento e suas respectivas linhas de emissão. Nas Tabelas 14 e 15 estão apresentados alguns parâmetros obtidos a partir da curva de calibração, tais como: coeficiente de determinação e as equações da reta para os elementos traço e fósforo, considerando-se as linhas de emissão de maior sensibilidade.

Tabela 14 - Equações da reta e coeficiente de determinação para cada elemento determinado por ICP OES após decomposição parcial de sedimentos superficiais assistida por radiação micro-ondas

Elementos	Equação da reta	Coefficiente de determinação
As	$y = 321,6003x - 4,1298$	R = 0,9999
Cd	$y = 11694x - 50,872$	R = 0,9999
Cr	$y = 15283x - 279,14$	R = 0,9999
Cu	$y = 187991x + 3677,1$	R = 0,9998
Ni	$y = 7669,4x + 46,582$	R = 0,9999
Pb	$y = 1851,3x - 107,86$	R = 0,9999
P	$y = 759,38x - 84,891$	R = 0,9995
Zn	$y = 19657x + 285,04$	R = 0,9997

Tabela 15 - Equações da reta e coeficiente de determinação para cada elemento determinado por ICP OES após decomposição parcial de sedimentos de testemunho assistida por radiação micro-ondas

Elementos	Equação da reta	Coefficiente de determinação
As	$y = 378,4527x + 17,8268$	R = 0,9999
Cd	$y = 36042x + 521,89$	R = 0,9997
Cr	$y = 20091x + 2285,4$	R = 0,9996
Cu	$y = 36471x + 1023,1$	R = 0,9996
Ni	$y = 5743,1x + 157,85$	R = 0,9996
Pb	$y = 1332,1x + 64,07$	R = 0,9994
P	$y = 850,02x + 68,466$	R = 0,9997
Zn	$y = 22754x + 367,91$	R = 0,9995

5.3.3 Limite de detecção e limite de quantificação

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram determinados a partir da análise de dez soluções do branco analítico. Os valores de LOD e LOQ foram calculados aplicando-se a Equação 7 e 8:

$$\text{LOD} = 3.s/a \quad (7)$$

$$\text{LOQ} = 10.s/a \quad (8)$$

em que, s é o desvio padrão da medida dos brancos e a é o coeficiente angular da curva de calibração. Os valores de LOD e LOQ encontram-se apresentados na Tabela 16 e 17.

Tabela 16 - Valores de LOD e LOQ estimados para o procedimento de decomposição parcial em forno de micro-ondas com cavidade para determinação de elementos traço em amostras de sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco por ICP OES PerkinElmer

Elementos	LOD (mg L ⁻¹)	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)
As	0,00358	0,358	0,0108	1,08
Cd	0,000618	0,0618	0,00187	0,187
Cr	0,000473	0,0473	0,00143	0,143
Cu	0,00138	0,138	0,00420	0,420
Ni	0,00121	0,121	0,00368	0,368
Pb	0,00451	0,451	0,0137	1,37
P	0,00702	0,702	0,0213	2,13
Zn	0,00162	0,162	0,00490	0,490

Tabela 17 - Valores de LOD e LOQ estimados para o procedimento de decomposição parcial em forno de micro-ondas com cavidade para determinação de elementos traço em amostras de sedimentos testemunho do baixo curso do rio São Francisco por ICP OES Agilent 5110

Elementos	LOD	LOD	LOQ	LOQ
	(mg L ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)
As	0,0108	1,08	0,0328	3,28
Cd	0,00104	0,104	0,00315	0,315
Cr	0,00205	0,205	0,00622	0,622
Cu	0,00231	0,231	0,00701	0,701
Ni	0,00163	0,163	0,00495	0,495
Pb	0,00664	0,664	0,0201	2,01
P	0,0378	3,78	0,114	11,4
Zn	0,00421	0,421	0,0128	1,28

O método analítico apresentou valores de LOQ mais baixos quando foi usado o ICP OES, OPTIMA 7300 DV (PerkinElmer, EUA) quando comparado ao ICP OES com visão axial (Agilent 5110). Isso deve ser provavelmente pelo fato do detector no OPTIMA 7300 DV apresentar capacidade de definir a orientação de visualização do plasma (radial ou axial) com base no comprimento de onda (SAROJAM, 2019).

No trabalho de Amorim et al. (2008), a determinação de 21 elementos em sedimentos foi realizada após preparo da amostra utilizando o mesmo método usado neste trabalho, 3051A da USEPA e análise por ICP OES. Os valores de LOQ calculados para Cr, Ni, Pb e Zn foram iguais a 1,00mg kg⁻¹, seguidos de 0,500 mg kg⁻¹ para Cu e 0,100mg kg⁻¹ para Cd. Comparando esses valores com os obtidos neste trabalho, verificou-se que para Cr e Ni, os valores de LOQ foram menores que 1,00mg kg⁻¹. Já para Pb e Cd os LOQ foram maiores que 1,00mg kg⁻¹ e 0,100mg kg⁻¹, respectivamente.

No trabalho desenvolvido por Oliveira (2012), na etapa de validação do método analítico de decomposição parcial (USEPA 3051A) e análise por ICP OES, foram calculados os valores de LOQ em mg L⁻¹ para 24 elementos, entre eles, Cr (0,02), Cu (0,02), P (0,05), Ni (0,50) e Zn (0,02). Esses valores de LOQ são superiores aos determinados neste estudo, com exceção do valor para o fósforo. A diferença entre os valores encontrados para LOQ naqueles trabalhos pode estar associada a diferenças nas condições de trabalho do ICP OES, tais como: potência aplicada, vazão do gás de nebulização, nebulizador e câmara de nebulização.

Verificou-se que os limites de quantificação obtidos neste trabalho são comparáveis ou mais baixos que os obtidos nos trabalhos citados.

5.3.4 Exatidão e precisão

Os percentuais obtidos entre os valores encontrados e os valores certificados para a análise de solo argiloso (CRM 051- *Clay Soil*) encontram-se apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados obtidos na análise do CRM 051, aplicando o método analítico proposto, usando decomposição parcial assistida por micro-ondas e determinação por ICP OES

Elementos	Valor certificado mg kg ⁻¹	Valor encontrado mg kg ⁻¹	Percentual de recuperação (%)	RSD% (n=3)
As	84,1±1,69	92±2,1	110	1,6
Cd	42±0,997	38±0,81	91	1,9
Cr	269±5,18	278±6,0	103	1,8
Cu	263±5,36	273±7,0	104	1,8
Ni	106±2,3	98,4±3,0	93	2,0
P	259±21,8	290±20	112	6,2
Pb	280±6,66	253±8,0	90	2,8
Zn	574±12,8	531±15	93	2,6

Resultados expressos como média ± intervalo de confiança para nível de 95%

Avaliando-se os dados da Tabela 18, verifica-se que para todos os elementos, os valores de percentuais de recuperação estão dentro da faixa aceitável (50-120%) (RIBANI et al., 2004).

A precisão do método neste trabalho foi avaliada em termos de repetibilidade, expressa pelo desvio padrão relativo (RSD%), através da decomposição parcial ácida assistida por micro-ondas de 7 réplicas de uma amostra de sedimento, obtendo RSD% menor que 4%.

5.4 ELEMENTOS TRAÇO NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E TESTEMUNHO

As Figuras 15 e 16 mostram as concentrações dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn obtidas nos sedimentos superficiais. As concentrações desses

elementos podem ser avaliadas com base nos valores orientadores das legislações Americana (NOAA) e Canadense (CCME). Os valores incluídos nessa última são os adotados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA 454/2012 (BRASIL, 2012).

Analisando as Figuras 15 e 16, é possível observar que as concentrações de Cu, Ni, Pb e Zn nas amostras de sedimento em todos os pontos de coleta e em todas as campanhas apresentaram valores mais baixos do que os limites estabelecidos pelas legislações americana e canadense, como indicado nas referidas figuras, com os níveis TEL (Threshold Effect Level/Nível Limiar de Efeito), PEL (Probable Effect Level/Nível de Efeito Provável) e LEL (Lowest Effect Level/Nível de efeito mais baixo) e SEL (Severe Effect Level/Nível de efeito severo). As concentrações variaram entre $< 0,420$ e $13,3 \text{ mg kg}^{-1}$ Cu; $< 0,368$ e $14,7 \text{ mg kg}^{-1}$ Ni; $< 1,37$ e $18,4 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb e entre $< 0,490$ e 36 mg kg^{-1} Zn, tendo sido as mais altas concentrações para esses elementos as encontradas na amostra de sedimento coletada na localidade de Ilha das Flores (IF-SE).

Em relação às concentrações de As, as amostras dos pontos PA-AL (2014) e IF-SE (2015, 2016) mostraram concentrações acima dos critérios dos valores para TEL e LEL. O maior valor de concentração determinado para As ($13,2 \text{ mg kg}^{-1}$) foi obtido no sedimento IF-SE (2016). Pode-se inferir que ocorrem contribuições antropogênicas do tipo: agroquímicos, fertilizantes. A elevada concentração encontrada em PA-AL (2014) deve-se a maior quantidade de frações granulométricas finas do tipo silte, contribuindo para retenção de matéria orgânica que apresenta alta área superficial para adsorção química do As, o que não ocorre na localidade nos anos seguintes.

As concentrações obtidas para Cd variaram entre $< 0,187$ e $13,0 \text{ mg kg}^{-1}$. As concentrações desse elemento no sedimento coletado em PA-AL, GA-SE, IF-SE (2014 a 2016), NI-SE, XI-AL, PI-SE (2014 e 2016), TA-AL (2016) e PE-AL (2015 e 2016) mostraram-se acima do valor mínimo estabelecido pela legislação canadense e americana (TEL e LEL = $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Em PA-AL (2014) e NI-SE (2016) os valores ultrapassaram o estabelecido pela legislação canadense para PEL ($3,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Já em IF-SE (2016) os valores estão acima dos limites estabelecidos pela legislação americana (SEL = 10 mg kg^{-1}) indicando um possível enriquecimento por esse elemento traço ao longo dos anos. Nessas regiões, os valores encontrados de Cd

referem-se a aplicações de agroquímicos em monoculturas, como por exemplo, arroz e cana-de-açúcar, os quais são lixiviados para dentro do rio.

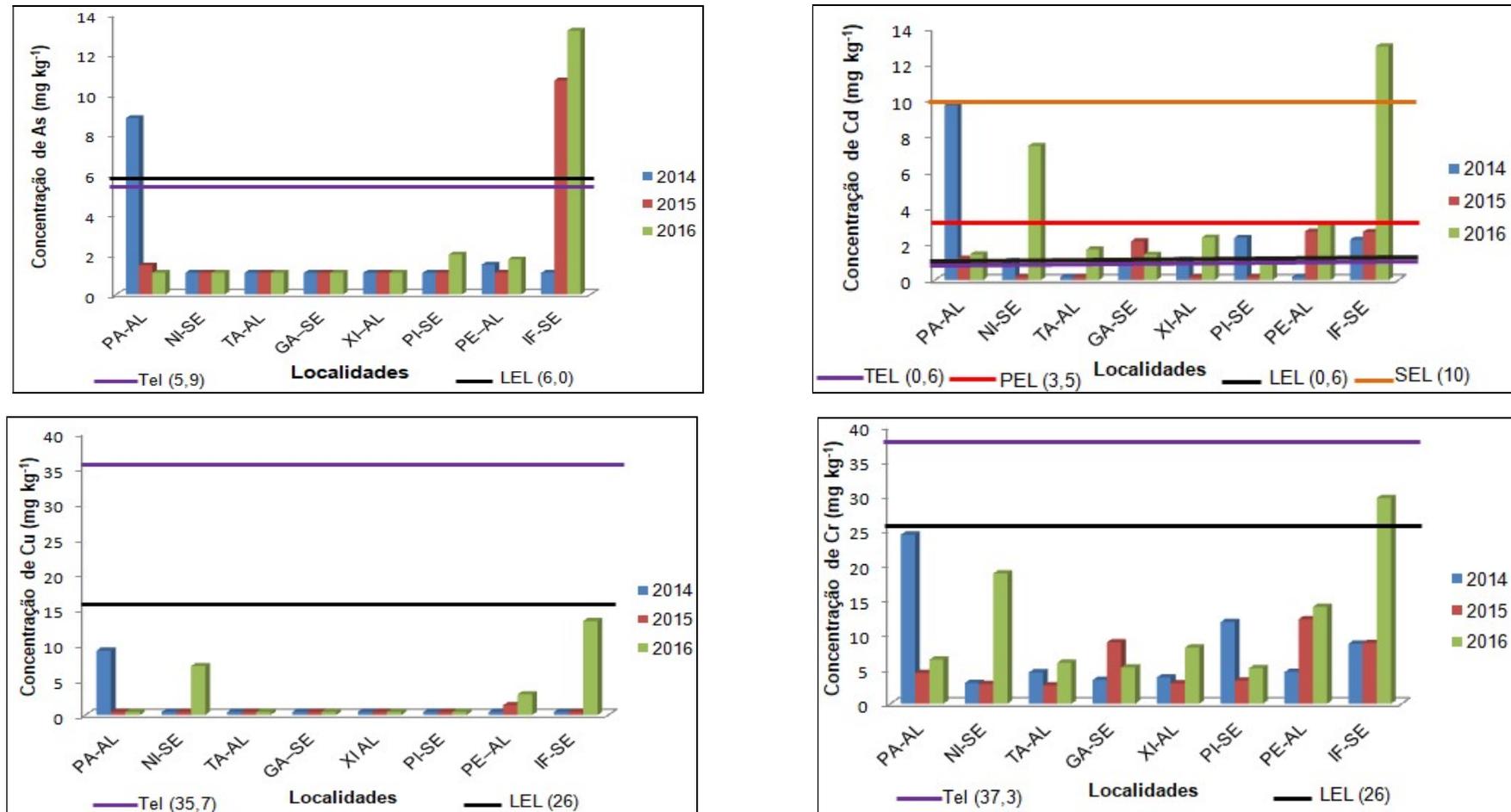
Os valores de concentração encontrados para Cr variaram entre (2,65 e 29,7 mg kg⁻¹). As amostras em IF-SE (2016) apresentaram valores de concentração acima dos limites inferiores estabelecidos pela legislação americana (LEL = 26 mg kg⁻¹). Como a região de Neópolis-SE apresenta uma indústria têxtil e situa-se próximo a IF-SE, pode-se inferir que o acúmulo de Cr seja decorrente dessa fonte além dos agroquímicos usados para as monoculturas da região. Segundo Hortellani et al. (2008), o Cr está fortemente ligado a silicatos de difícil solubilização e, portanto, pouco bioacessíveis a biota.

Segundo Alloway e Ayres (1997), que estudou a agricultura é uma das maiores fontes não pontuais de poluição por elementos traços, sendo as fontes principais as impurezas em fertilizantes (As, Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn), os pesticidas (Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn) e os dejetos de produção de aves e porcos (Cu, Zn).

Pode-se inferir que o uso de pesticidas na agricultura local possa estar contribuindo para o acúmulo de elementos traço no sedimento, em função de lixiviações do terreno das plantações. Por exemplo, o Cd apresenta concentração muito acima da legislação Canadense (PEL = 3,5 mg kg⁻¹) em todas as localidades onde o sedimento foi amostrado.

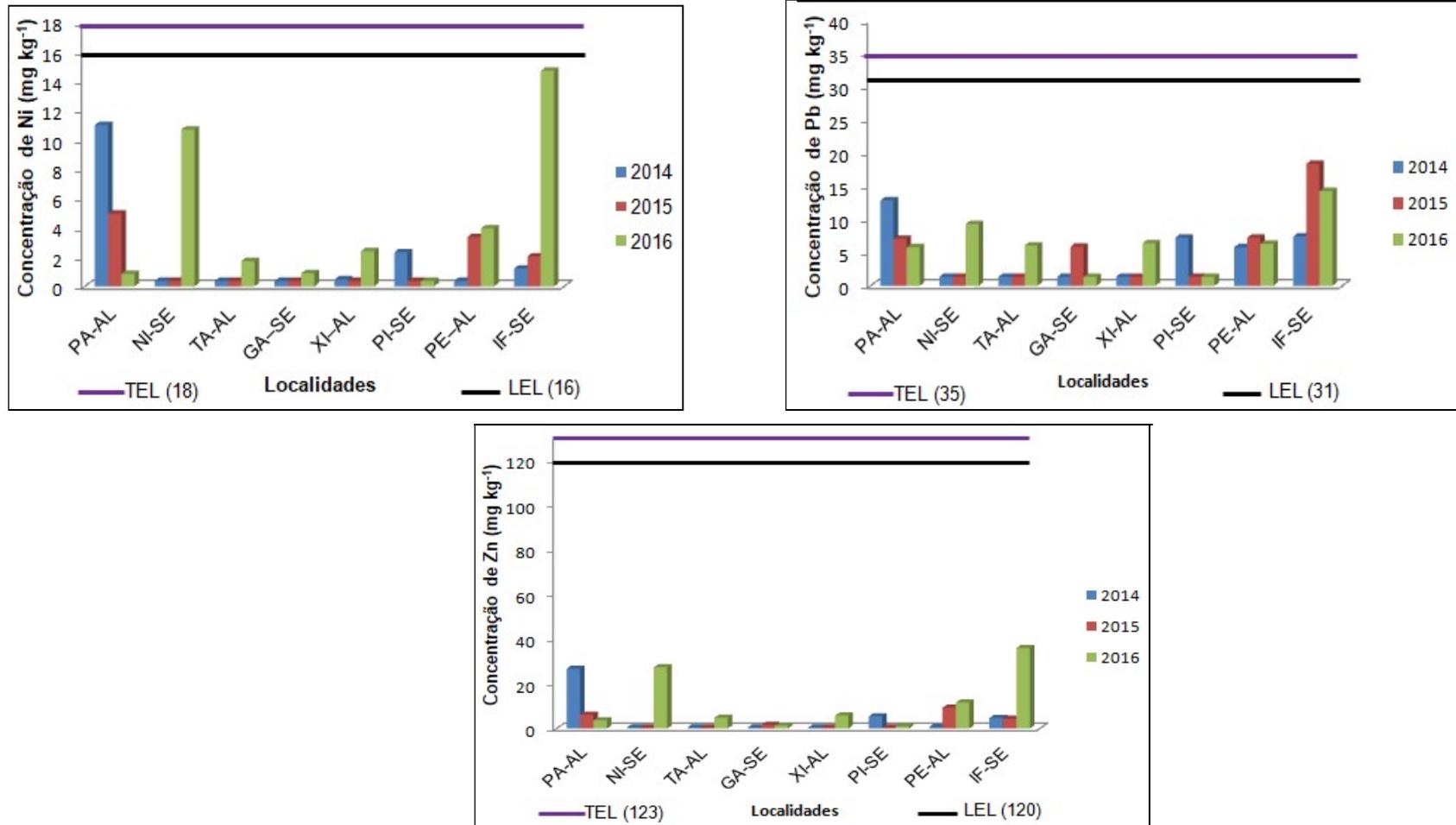
Segundo Trindade et al. (2012), que estudou o Ni, esse é bastante utilizado na agricultura, pois o elemento pode aumentar a atividade da uréase foliar, impedindo a acumulação de quantidades tóxicas de uréia.

Figura 15 - Concentração de As, Cd, Cr e Cu em amostras de sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco comparados aos seus respectivos valores orientadores, segundo NOAA (2019)



Legenda: TEL e PEL – critérios canadense; LEL e SEL – critérios americanos

Figura 16 - Concentração de Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco comparados aos seus respectivos valores orientadores, segundo NOAA (2019)



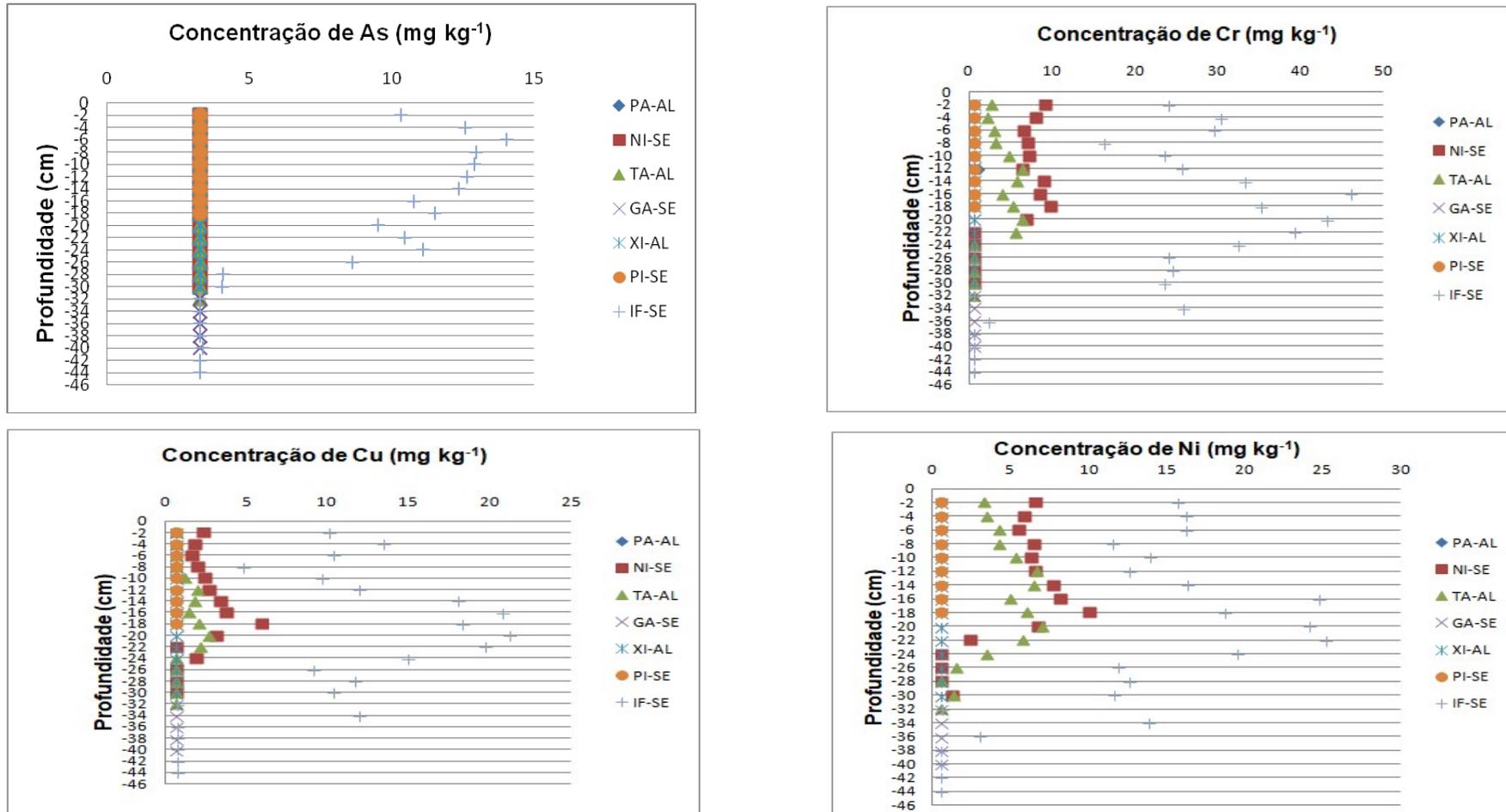
Legenda: TEL e PEL – critérios canadense; LEL e SEL – critérios americanos

As Figuras 17 e 18 apresentam concentrações de elementos traço nos testemunhos amostrados no baixo curso do rio São Francisco. Concordando com as características granulométricas dos sedimentos em testemunhos, discutidas anteriormente, observa-se que em Ilha das Flores (IF-SE) as concentrações dos elementos traços se apresentam bem mais altas aí do que nas outras localidades, onde os sedimentos foram amostrados. Isso deve-se ao fato de maiores contribuições oriundos por indústrias têxtil, agroquímicos, fertilizantes e etc.

Guedes (2012), em seu estudo observou a concentração dos elementos: Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Dentre eles, o Pb foi aquele que se destacou por apresentar teores elevados em todos os pontos, podendo sua origem elevada estar associada a atividades antrópicas, pois a existência de oficinas nas imediações do curso d'água podem contribuir para o elevado teor desse elemento nos sedimentos de testemunho, associados ainda a existência de escoamento de esgotos que recebem afluentes oriundos das residências e das ruas, sem tratamento adequado.

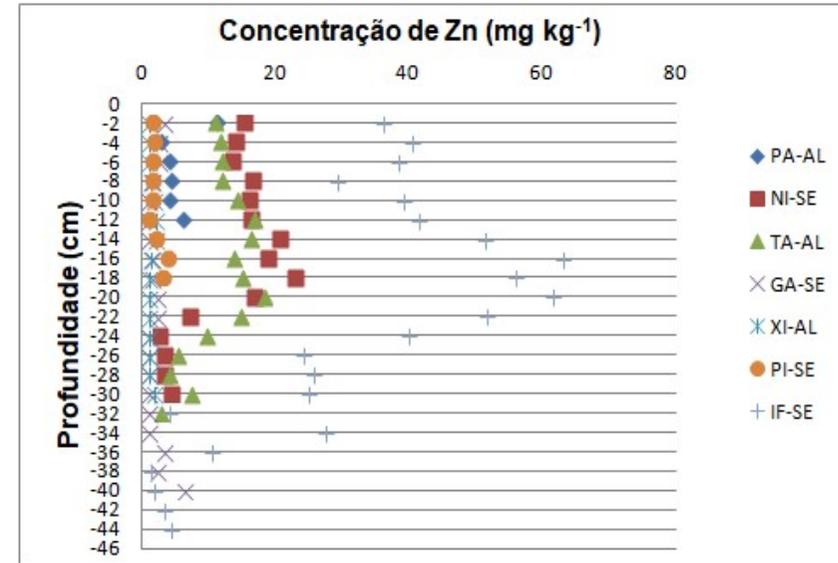
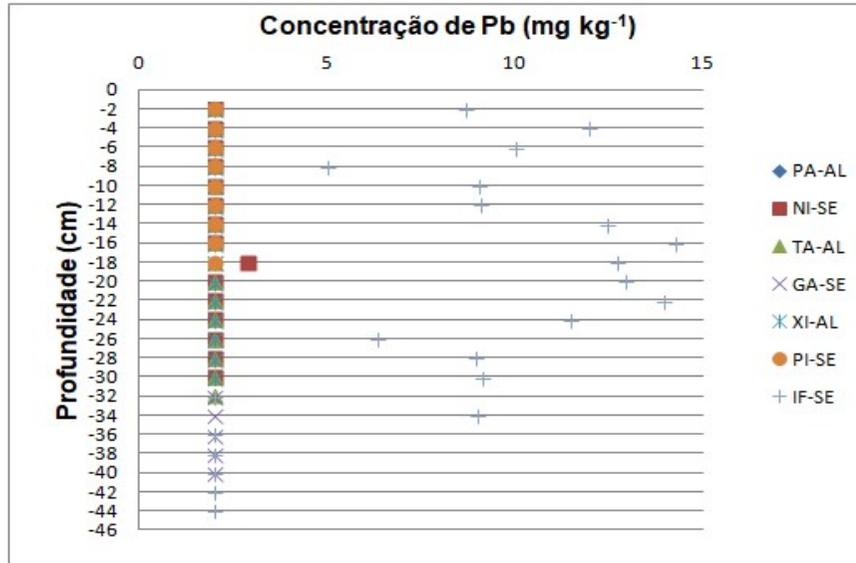
Os estudos de Núñez et al. (1999), sobre os sedimentos e a água do córrego da microbacia de Caetés permitiram aos autores concluir que o uso intensivo de agroquímicos e as elevadas perdas de solo por erosão podem acarretar sérios riscos de contaminação da água do córrego da microbacia que é utilizada pelos animais e para irrigação. Principalmente devido as concentrações de Cd, Mn e Pb.

Figura 17 - Concentração de As, Cr, Cu e Ni em amostras de testemunhos de sedimentos do baixo curso do rio São Francisco (profundidade até 44 cm, frações de 2 cm)



Fonte: Própria autora (2019).

Figura 18 - Concentração de Pb e Zn em amostras de testemunho de sedimentos do baixo curso do rio São Francisco (profundidade até 44 cm, frações de 2 cm)



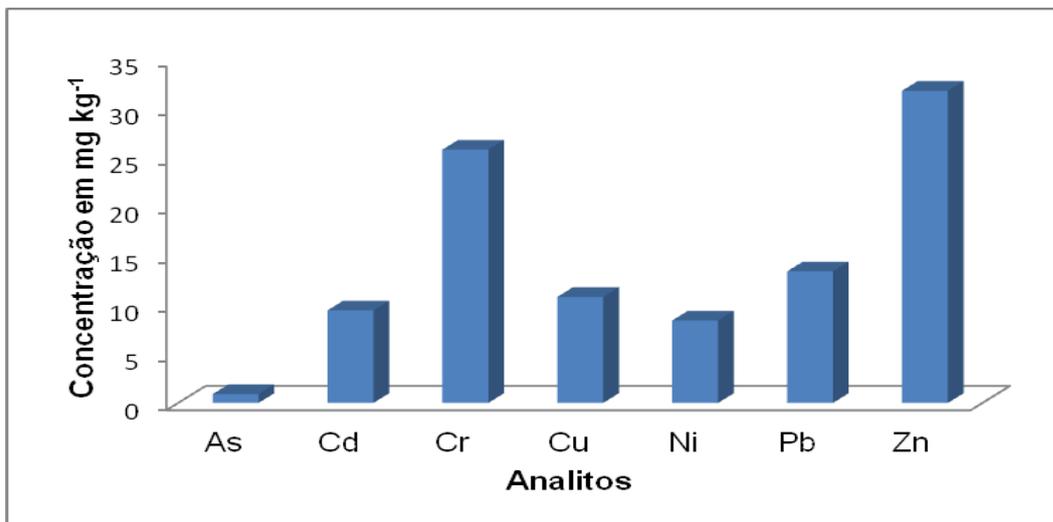
Fonte: Própria autora (2019).

A fim de ilustrar o emprego de agroquímicos em monoculturas e como afetam as concentrações naturais dos elementos estudados no sedimento, a Figura 19 apresenta concentrações de elementos traço em sedimento superficial de uma região na localidade de Pindoba (PI-SE), em 2016, o qual foi amostrado em outro ponto do baixo curso do rio onde ocorrem plantações de arroz com aplicação do agroquímico Standak[®]Top, fabricado pela BASF S.A.

Pode-se observar que os valores de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no testemunho da região de Pindoba-SE são muito baixos, como por exemplo a concentração de Cr é de $0,622\text{mg.kg}^{-1}$. Quando comparamos com as concentrações no sedimento superficial próximo a plantação de arroz, pode-se inferir uma contribuição considerável nas concentrações dos elementos traço tóxicos, como por exemplo a concentração de Cr que passa a ser de 26mg.kg^{-1} .

Como não ocorre um aumento significativo ao longo do perfil sedimentar de Pindoba-SE, por se tratar de frações granulométricas predominantemente do tipo areia, infere-se uma lixiviação para as localidades de Penedo-AL e Ilha das Flores-SE.

Figura 19. Concentrações de elementos traço tóxicos em sedimentos superficiais de Pindoba-SE no baixo curso do rio São Francisco.



Fonte: Próprio autor (2019).

5.4.1 Risco Ecológico

O índice de risco ecológico potencial pode ser utilizado como uma ferramenta de diagnóstico da qualidade dos sedimentos para fins de controle de poluição da água (HAKANSON, 1980). Os valores adotados de *background* neste estudo referem-se às concentrações para cada elemento encontradas na área do estudo, nas frações mais profundas dos testemunhos, em cada ponto amostral. Estes valores são semelhantes aos utilizados por Trindade et al. (2012), que usou a concentração mais baixa para cada elemento encontrada na área do seu estudo, o alto São Francisco, o que é justificável pela semelhança dos terrenos, visto que esta área apresenta terrenos do Neoproterozóico (45% da região) e Meso e Paleoproterozóico (12% da região) e no baixo São Francisco os percentuais desses terrenos também estão bem semelhantes: Neoproterozóico, 46% da região e Meso e Paleoproterozóico, 34% da região (CBHSF, 2015b).

A Tabela 19 apresenta os valores de *background* obtidos a partir dos testemunhos de sedimentos do baixo curso do rio São Francisco.

Tabela 19 - Valores background usados neste estudo para elementos traços e obtidos de testemunhos de sedimentos do baixo curso do rio São Francisco (profundidade até 44 cm, frações coletadas a 2 cm)

Elementos	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Concentração Background (mg kg ⁻¹)	3,28	0,686	0,701	0,590	2,01	4,22

Tabela 20 - Valores calculados para o fator de risco ecológico potencial nos sedimentos superficiais no baixo curso do rio São Francisco.

Analitos	E _r																	
	As			Cr			Cu			Ni			Pb			Zn		
Locais	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016
PA-AL	26,9 ¹	4,42 ¹	-	71,1 ¹	12,9 ¹	18,5 ¹	65,0 ²	-	-	93,2 ³	42,1 ²	7,19 ¹	32,1 ¹	17,6 ¹	14,5 ¹	6,33 ¹	1,47 ¹	0,882 ¹
NI-SE	-	-	-	8,78 ¹	8,31 ¹	54,8 ¹	-	-	49,4 ²	-	-	90,7 ³	-	-	23,1 ¹	-	-	6,50 ¹
TA-AL	-	-	-	13,2 ¹	7,73 ¹	17,3 ¹	-	-	-	-	-	14,6 ¹	-	-	15,1 ¹	-	-	1,14 ¹
GA-SE	-	-	-	10,0 ¹	25,8 ¹	15,3 ¹	-	-	-	-	-	7,55 ¹	-	14,7 ¹	-	-	0,405 ¹	0,303 ¹
XI-AL	-	-	-	11,0 ¹	8,60 ¹	23,6 ¹	-	-	-	4,01 ¹	-	20,4 ¹	-	-	16,0 ¹	-	-	1,39 ¹
PI-SE	-	-	6,10 ¹	34,4 ¹	9,71 ¹	15,0 ¹	-	-	-	19,7 ¹	-	-	18,1 ¹	-	-	1,30 ¹	-	0,265 ¹
PE-AL	4,54 ¹	-	5,34 ¹	13,4 ¹	35,6 ¹	40,8 ²	-	9,89 ¹	20,8 ¹	-	28,6 ¹	33,5 ¹	14,5 ¹	18,1 ¹	15,7 ¹	0,156 ¹	2,21 ¹	2,75 ¹
IF-SE	-	32,6 ¹	40,2 ²	25,2 ¹	25,5 ¹	86,6 ³	-	-	94,9 ³	10,3 ¹	17,4 ¹	125 ³	18,5 ¹	45,8 ²	35,6 ¹	1,13 ¹	1,04 ¹	8,53 ¹

¹Baixo risco ecológico; ²risco ecológico moderado; ³risco ecológico considerável; ⁴alto risco ecológico; ⁵risco ecológico significativamente alto.

De acordo com Hakanson (1980) são estabelecidos os seguintes intervalos para valores de fator de risco ecológico potencial, E_r^i : $E_r^i < 40$, baixo risco ecológico; $40 \leq E_r^i < 80$, risco ecológico moderado; $80 \leq E_r^i < 160$, considerável risco ecológico; $160 \leq E_r^i < 320$, alto risco ecológico; $E_r^i > 320$, risco ecológico significativamente alto. Já os intervalos estabelecidos para RI, o índice de risco ecológico potencial, são: $RI < 150$, baixo risco ecológico; $150 < RI < 300$, risco ecológico moderado; $300 < RI < 600$, alto risco ecológico e $RI \geq 600$, risco ecológico significativamente alto.

Valores para o fator de risco ecológico potencial, E_r^i , referente à parcela de risco de cada elemento são mostrados na Tabela 20, de onde se pode ver que a maior contribuição para o risco ecológico no caso do baixo São Francisco vem dos elementos As, Cr, Cu, Ni e Pb, obtendo de risco ecológico moderado ($40 \leq E_r^i < 80$) a risco ecológico considerável ($80 \leq E_r^i < 160$). Isso é decorrente de diversas implementações antrópicas, por exemplo, indústria têxtil, fertilizantes, agroquímicos, esgotos e etc.

Yuan et al. (2019) estudaram a concentração de dez metais (Hg, As, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Pb, Fe e Al) em sedimentos do leito do rio Jinsha na China. Os autores afirmam que as altas concentrações de Cr e Ni na cidade de Diqing é decorrente da implementação da estação hidrelétrica de Liyuan, pois esses elementos associados a partículas finas foram retidos na frente da barragem, causando um risco ecológico potencialmente alto nos sedimentos superficiais. Da mesma forma pode se entender porque pontos de amostragem mais próximos da barragem de Xingó (Pão de Açúcar-AL e Niterói-SE), apresentaram Cr e Ni responsáveis pelo alto risco ecológico.

Gholizadeh e Patimar (2018) investigaram as concentrações de Al, As, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn por ICP OES, na Baía de Gorgan, Mar Cápio. De acordo com os autores, os resultados encontrados indicaram que na região há uso de fertilizantes em fazenda de peixes, fungicidas nas indústrias de papel e materiais na indústria de tintas contendo alguns elementos traço como Cu, Pb e Cr. Ao longo do baixo curso do rio São Francisco ocorrem criatórios de peixes e nas regiões próximas a Ilha das Flores-SE funciona uma indústria têxtil; estes contribuem para a elevação de Cu, Cr e Pb na localidade, resultando em fator de risco ecológico de moderado a alto.

A Tabela 21 apresenta valores calculados para o índice de risco ecológico potencial (RI), em função das concentrações dos elementos traço.

Tabela 21 - Valores calculados para o índice de risco ecológico potencial em função das concentrações de elementos traço encontrados nos sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco.

Localidade/Ano	RI		
	2014	2015	2016
PA – AL	295 ²	78,6 ¹	41,1 ¹
NI – SE	8,78 ¹	8,31 ¹	224 ²
TA – AL	13,2 ¹	7,73 ¹	48,1 ¹
GA – SE	10,0 ¹	40,9 ¹	23,1 ¹
XI – AL	15,0 ¹	8,60 ¹	61,4 ¹
PI – SE	73,4 ¹	9,71 ¹	21,3 ¹
PE-AL	32,5 ¹	94,2 ¹	119 ¹
IF – SE	55,1 ¹	122 ¹	390 ³

¹ Baixo risco ecológico; ² risco ecológico moderado; ³ alto risco ecológico; ⁴ risco ecológico significativamente alto.

De acordo com os valores calculados de índice de risco ecológico (RI) apresentados na Tabela 21, às localidades NI-SE e IF-SE do presente estudo apresentaram índice de risco ecológico potencial entre moderado ($150 < RI < 300$) a alto ($300 < RI < 600$) no ano de 2016. O que corroboram com o fator do risco ecológico.

Gupta et al. (2014) avaliou o índice de risco ecológico da contaminação por elementos traços (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) no rio Gomti, Índia, onde é despejado o esgoto doméstico de 26 cidades. As amostras de sedimento foram coletadas em 6 diferentes pontos. Os resultados mostraram que o índice de risco ecológico potencial (RI) nos sedimentos apresentou alto risco ecológico ($150 < RI < 300$) a risco ecológico muito alto ($RI \geq 600$). Com base nas análises de agrupamento os autores indicaram que Pb, Zn, Cd e Ni em sedimentos advém de fontes antropogênicas (esgoto doméstico). As descobertas sugerem, assim, a contaminação por metais pesados na água do rio e nos sedimentos e esses níveis são alarmantes.

Cao et al. (2018) investigou a contaminação e riscos ecológicos de elementos traço (Zn, Cr, V, Cu, Pb, Ni, Co, Sc e Cd) no rio Hai, na China. Os autores atribuem o alto enriquecimento encontrado de Cu, Zn e Cd nos sedimentos a influencia de atividades antropicas, como a descarga de esgotos e uso de fertilizantes fosfatados.

Os resultados apresentados em ambos os trabalhos permitem inferir que o esgoto doméstico contribui para a elevação de alguns analitos como: Cu, Ni, Pb nas localidades estudadas do baixo curso do rio São Francisco, visto que ao longo das regiões não há tratamento de esgoto. O que pode estar contribuindo para o alto risco ecológico em Ilha das Flores-SE.

5.5 INFLUÊNCIA DA VAZÃO AMBIENTAL SOBRE A QUALIDADE DOS SEDIMENTOS

5.5.1 Elementos traços

A Figura 21 apresenta a correlação das concentrações dos elementos traço em função das vazões nos sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco.

A Figura 22 apresenta a correlação dos percentuais de matéria orgânica em função da vazão, em sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco, a matéria orgânica foi calculada de maneira indireta, segundo fundamentado no item 2.2.2.

Com base nos resultados das Figuras 21 e 22, observa-se uma correlação fraca entre as variáveis de estudo observados, em termos dos valores de r . Entretanto pode-se inferir uma tendência que com a diminuição da vazão ocorre um aumento na acumulação de MO e elementos traço. A MO apresenta elevada CTC, conforme informações apresentadas anteriormente, pois apresenta elevada área superficial. Nas localidades de PA-AL e PI-SE verificou-se uma contribuição maior de areia grossa, média, fina e muito fina, que pode não proporcionar o acúmulo de MO, facilitando a lixiviação dos elementos traço, decorrente da redução da vazão, visto que, diminui a velocidade da correnteza e aumenta a erosão do sedimento, propiciando o aumento de frações granulométricas do tipo areia.

Figura 20 - Correlação da concentração dos elementos As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em função da vazão nas amostras de sedimentos superficiais no baixo curso do rio São Francisco

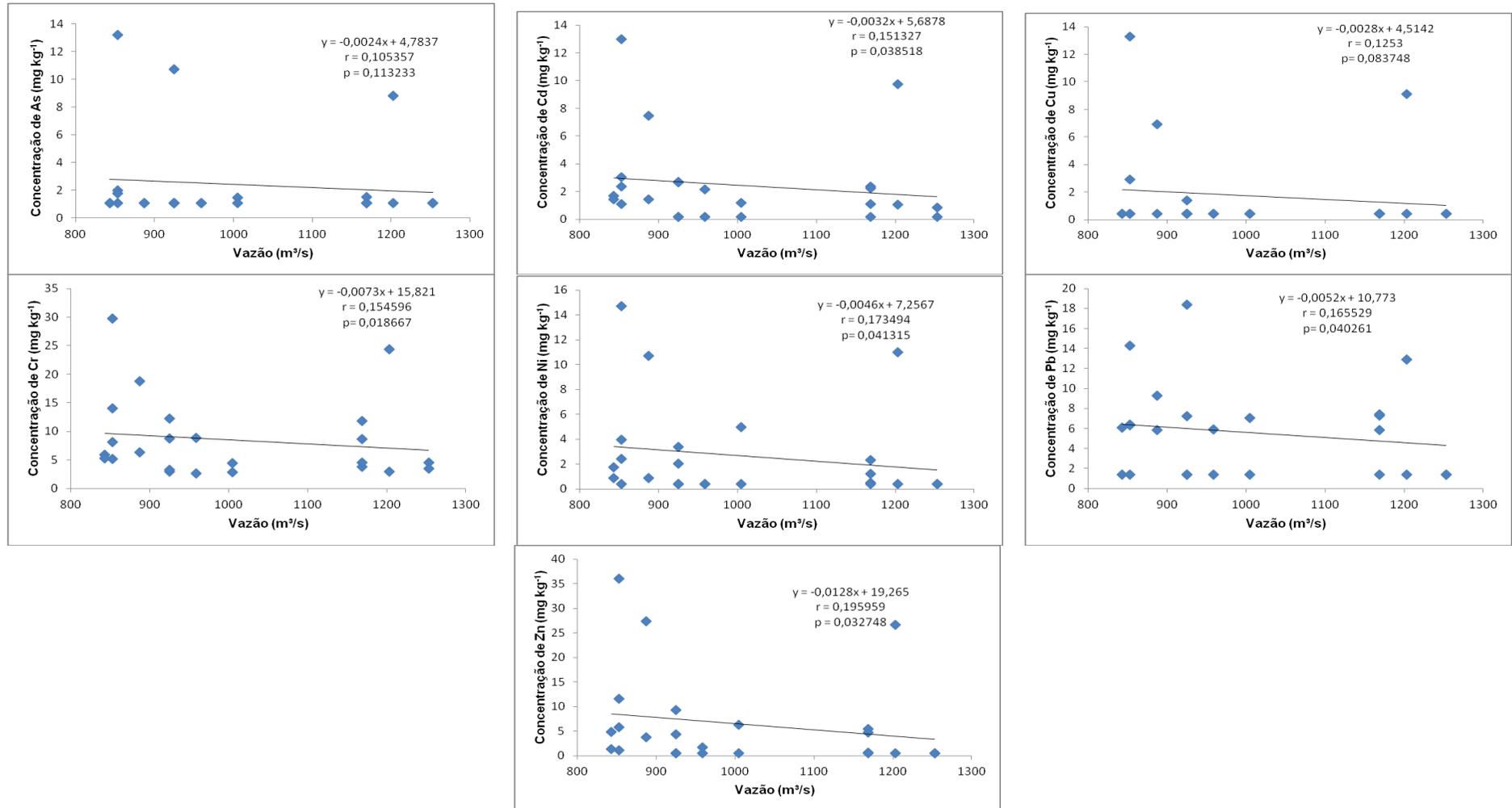
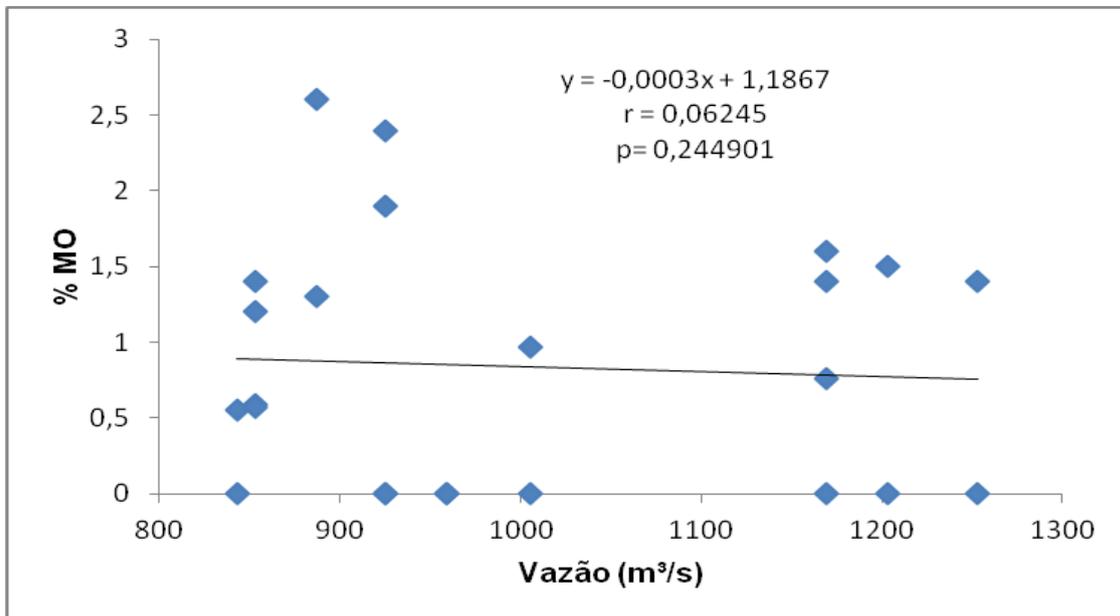


Figura 21 - Correlação da MO em função da vazão nas amostras de sedimentos superficiais no baixo curso do rio São Francisco



5.5.2 Fósforo nos sedimentos do Baixo curso do Rio São Francisco x influência da vazão do rio

O fósforo é um dos elementos químicos que mais tem preocupado ambientalistas e pesquisadores em geral, visto que contribui no desencadeamento da eutrofização dos ecossistemas aquáticos. Daí a importância do seu estudo nos sedimentos visando verificar a qualidade do ecossistema aquático. Dessa forma a influência da vazão na concentração de fósforo em sedimentos superficiais no baixo curso do rio São Francisco foi verificada durante as três campanhas realizadas neste estudo, visando informações sobre a sua qualidade.

Os resultados encontrados para fósforo em sedimentos superficiais nos pontos amostrais deste estudo são apresentados na Figura 23.

Figura 22 - Concentração de fósforo (P) em sedimentos superficiais do baixo rio São Francisco em função da vazão em 2014, 2015 e 2016

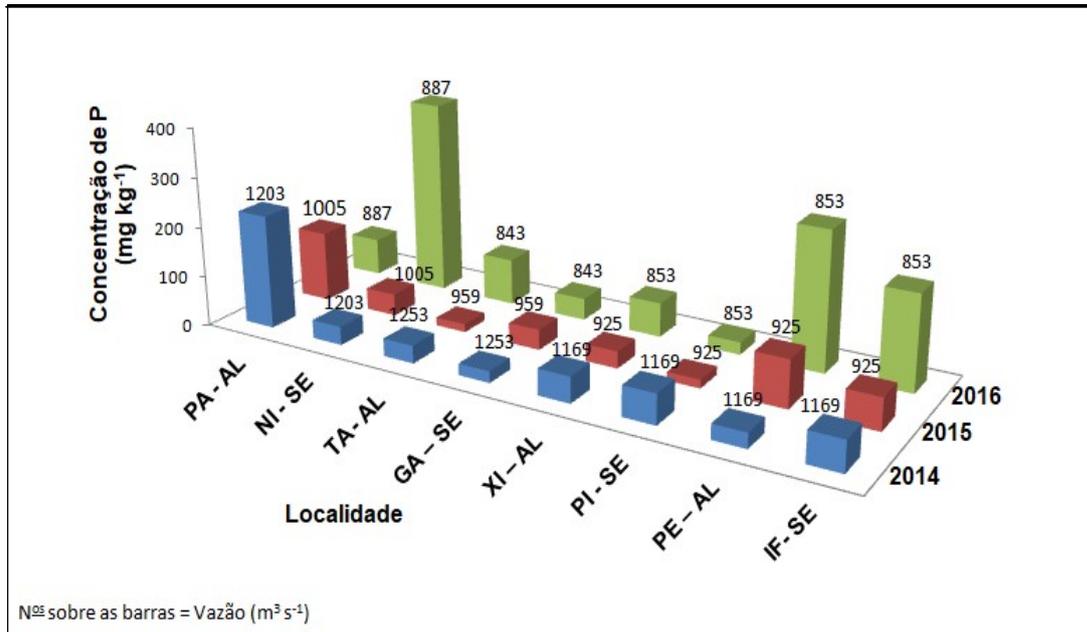
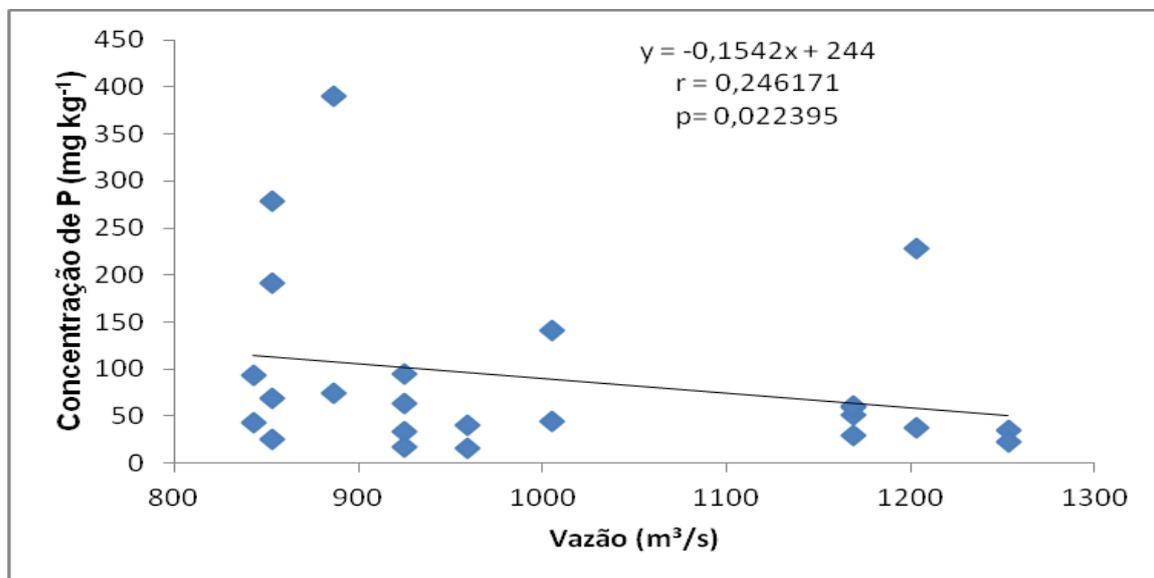


Figura 23 - Correlação da concentração de P em função da vazão nas amostras de sedimentos superficiais no baixo curso do rio São Francisco.



De acordo com a Figura 24 observa-se uma correlação fraca entre o P e a vazão, em termos dos valores de r. Entretanto, percebe-se uma tendência em acumulação de P em menores vazões, isso fica claro na Figura 23 onde uma diminuição da vazão para as localidades NI-SE, TA-AL, GA-SE, XI-AL, PE-AL e IF-SE provocou um aumento da concentração de P no sedimento. Isso pode ser

explicado em função da diminuição da mobilidade dos sedimentos, dificultando a saída de seus constituintes para a água, incluindo o P, aliado à sua composição nesses locais, com maior quantidade de argilominerais, carregados positivamente, com sítios ativos disponibilizados para adsorção de fósforo, como a caulinita e illita, discutido anteriormente.

Nas localidades de PA-AL e PI-SE, a diminuição da vazão da barragem verificou-se uma associação da diminuição das concentrações de P no sedimento, em função de características geoquímicas do mesmo nesses locais, com menor concentração em argilominerais em comparação com a MO, que provem de emissões de esgotos mais intensas.

Segundo Valladares et al. (2003), o papel desempenhado pela matéria orgânica é ambivalente, já que ela tanto pode adsorver o fósforo como também bloquear os sítios de adsorção que ocorrem nas superfícies das argilas e dos óxidos de ferro e alumínio. Sendo assim, a MO gera uma competição pela adsorção do P que deixa esse elemento livre para o ambiente, podendo provocar eutrofização do ecossistema aquático.

Nas literaturas não constam trabalhos que com estudos de influências das vazão em relação ao fósforo e também em função de elementos traço.

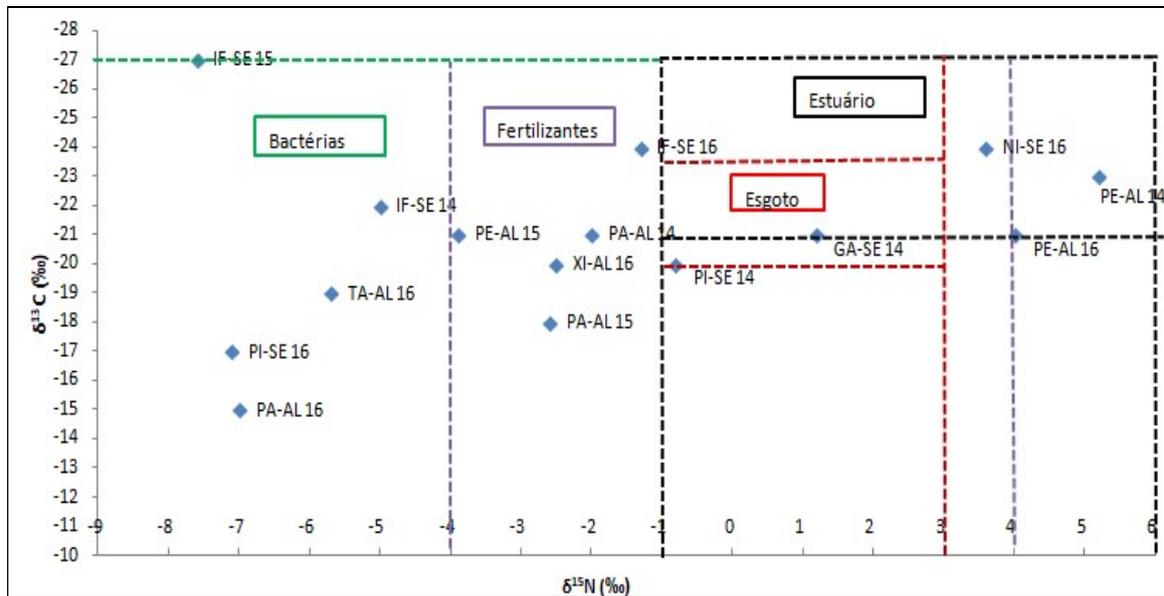
5.6 ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E TESTEMUNHOS

5.6.1 Fracionamento isotópico nos sedimentos superficiais

Usando valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ sugeridos por Calheiros (2000) para bactérias, Costanzo et al. (2001) para fertilizantes, Carrera et al. (2002) para esgoto e Barros et al. (2010) para estuário, foram construídas as Figuras 25 e 26 .

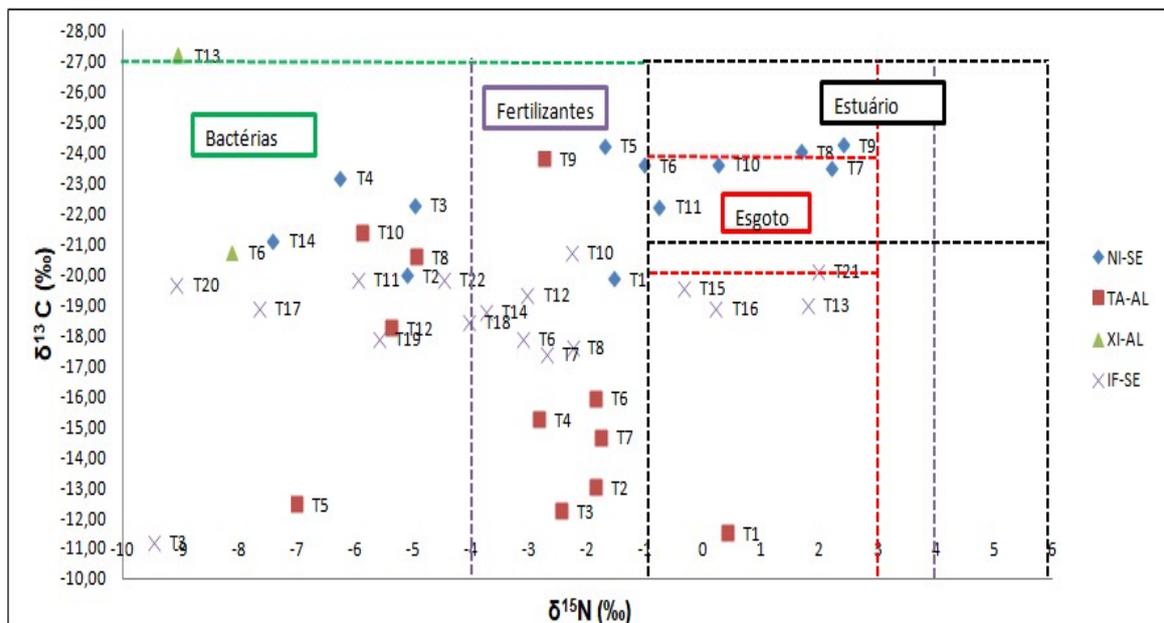
Os resultados encontrados para a razão entre $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em sedimentos superficiais nos locais estudados são apresentados na Figura 24 e 25.

Figura 24 - Razão entre $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco



Fonte: Própria autora (2019).

Figura 25 - Razão entre $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em testemunho dos sedimentos do baixo curso do rio São Francisco



Fonte: Própria autora (2019).

Os valores encontrados para $\delta^{13}\text{C}$ nos sedimentos superficiais e testemunhos variaram entre -27‰ a -15‰ ; $-27,2\text{‰}$ a $-11,2\text{‰}$, respectivamente e para $\delta^{15}\text{N}$, de $-7,1\text{‰}$ a $5,2\text{‰}$; $-9,5\text{‰}$ a $2,4\text{‰}$, respectivamente.

As razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para os sedimentos superficiais revelaram as diferentes constituições da MO. PE-AL 2014 apresentou característica de sistema estuarino, sendo o mesmo observado em PE-AL 2016 e NI-SE 2016, porém com sinais isotópicos de sistema estuarino contaminado com fertilizantes. Em GA-SE 2014 apresentaram sinais isotópicos característicos de estuário, possível emissão de esgoto e fertilizantes. PI-SE 2014 não apresentou característica estuarina. Sinais isotópicos de cianobactérias foram observados em IF-SE 2014-2015, TA-AL 2016, PI-SE 2016, PA-AL 2016. Em PE-AL 2015, PA-AL 2014-2015, XI-AL 2016, IF-SE 2016 os sinais isotópicos indicaram cianobactérias e fertilizantes.

Considerando que fertilizante e esgoto são potenciais fontes para contaminação por elementos traços, é possível correlacionar o fator de risco ecológico potencial com as informações observadas na Figura 25.

Os resultados obtidos para IF-SE e NI-SE em 2016 estão de acordo com o fator de risco ecológico potencial, onde para IF-SE há influência de As, Cr, Cu e Ni enquanto que para NI-SE, Cu e Ni são mais evidenciados. Para PE-AL 2016 o resultado apresentado na Figura 25 é justificado pela influência do Cu.

Os resultados para PA-AL 2014 e 2015 são justificados pela influência do Cu e Ni, sendo que para 2015, há apenas influência do Ni. Entende-se que, com o passar dos anos há um aumento da fração granulométrica do tipo areia o que promove a lixiviação dos elementos traços para outras localidades de forma que a localidade no ano de 2016 já não apresenta fator de risco ecológico moderado.

Para XI-AL em 2016 e PI-AL e GA-SE, ambos em 2014, os resultados isotópicos indicam que há lançamentos de fertilizantes e esgoto nessas regiões, entretanto há baixo fator de risco ecológico nas áreas. Infere-se que isto seja devido as suas características geoquímicas compostas predominantemente por areia.

Os testemunhos T1 a T22 foram coletadas de 2 em 2cm, apresentando profundidades de 2cm a 44cm. Em T6, T7, T10, T11 em NI-SE apresentaram sinais isotópicos característicos de estuário, possível emissão de esgoto e fertilizantes. Em T21 na localidade de IF-SE apresentou sinais isotópicos característicos de prováveis emissão de esgoto e fertilizantes. Sinais isotópicos de cianobactérias e fertilizantes foram observados em T1, T5 (NI-SE); T2, T3, T4, T6, T7, T9 (TA-AL); T6, T7, T8, T10, T12, T14, T18 (IF-SE). Em T8 e T9 (NI-SE) apresentaram sinais isotópicos característicos de estuário e fertilizantes. Em T13, T15, T16 (IF-SE) e T1 (TA-AL) apresentaram sinais isotópicos de fertilizantes. Sinais isotópicos de cianobactérias

foram observados em T2, T3, T4, T14 (NI-SE); T5, T8, T10, T12 (TA-AL); T6 (XI-AL); T3, T11, T17, T19, T20, T22 (IF-SE).

As localidades de PA-AL, NI-SE T15, TA-AL T13 à T16, GA-SE, XI-AL T7 à T15 e PI-SE não foram observados contaminações.

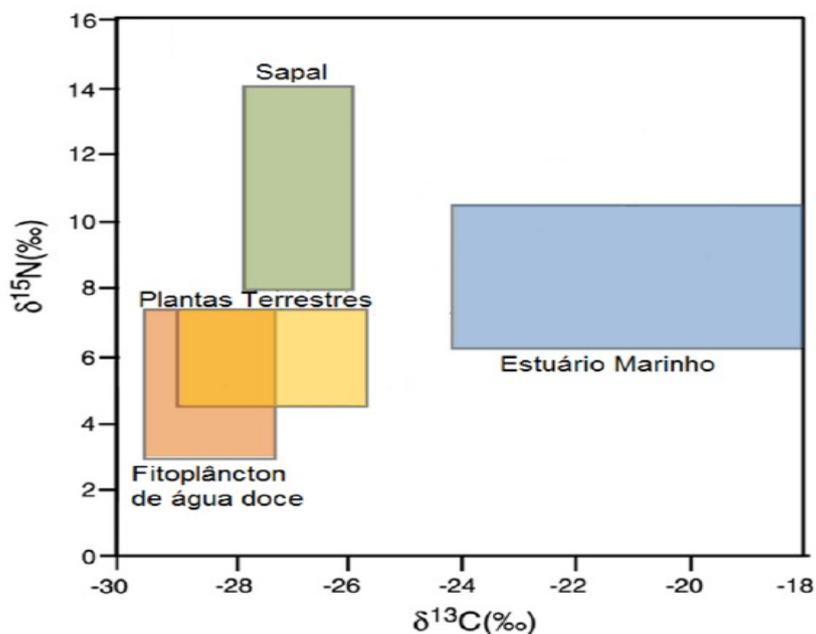
Segundo Carrera et al. (2002), sinais isotópicos de $\delta^{15}\text{N}$ entre -1‰ a 3‰ são característicos de descargas de esgotos sem tratamento.

Segundo Callheiros (2003), valores negativos de $\delta^{15}\text{N}$ são típicos de fixação biológica do nitrogênio atmosférico via cianobactérias planctônicas e pelas bactérias fixadoras picoplanctônicas.

Em estudo de Barros et al. (2010) valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ referentes à composição da matéria orgânica total em estuários na costa brasileira variaram de -21.7‰ a -26.2‰ e +9.2‰ a -1‰.

A composição isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ pode ser correlacionada com $\delta^{13}\text{C}$, facilitando a distinção entre plantas terrestres e fitoplâncton, por exemplo. Esta correlação é resumida na Figura 27 e é resultado da compilação feita por Castro et al. (2010) de resultados obtidos por vários autores. Nela é identificado também um grupo relacionado a um terreno temporariamente inundado pelas águas de um rio ou do mar denominado Sapal.

Figura 26 - Razão $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para diferentes ambientes



Fonte: Portela (2013).

5.6.2 Razão C/N x $\delta^{13}\text{C}$

Utilizando os valores sugeridos por Lamb et al. (2006) foram construídas as Figuras 28, 29, 30.

Os resultados encontrados para a razão entre $\delta^{13}\text{C}$ e C/N em sedimentos superficiais e testemunho nos locais estudados são apresentados na Figura 27, 28 e 29.

Figura 27 - Razão $\delta^{13}\text{C}$ e C/N em sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco

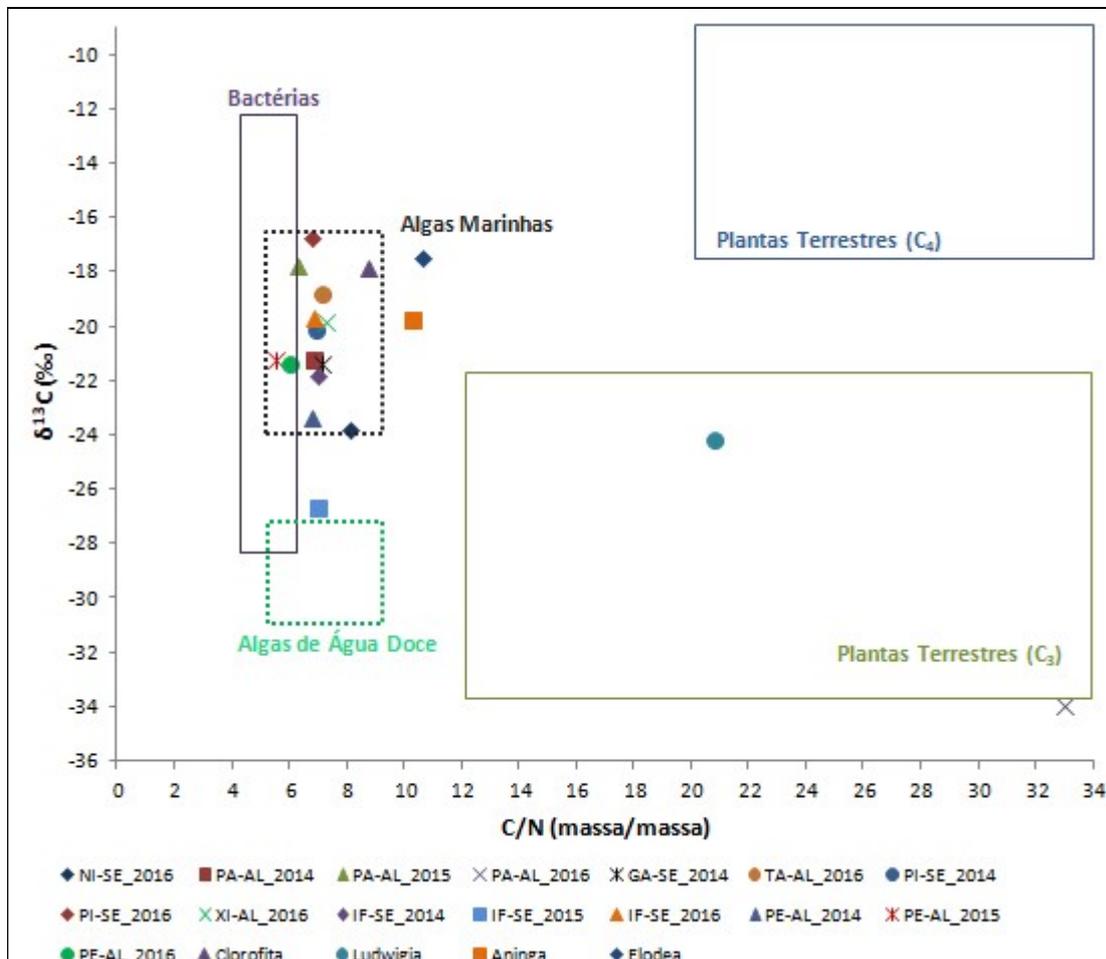


Figura 28. Razão $\delta^{13}\text{C}$ e C/N em testemunho dos sedimentos: a) NI-SE e b) TA-AL do baixo curso do rio São Francisco.

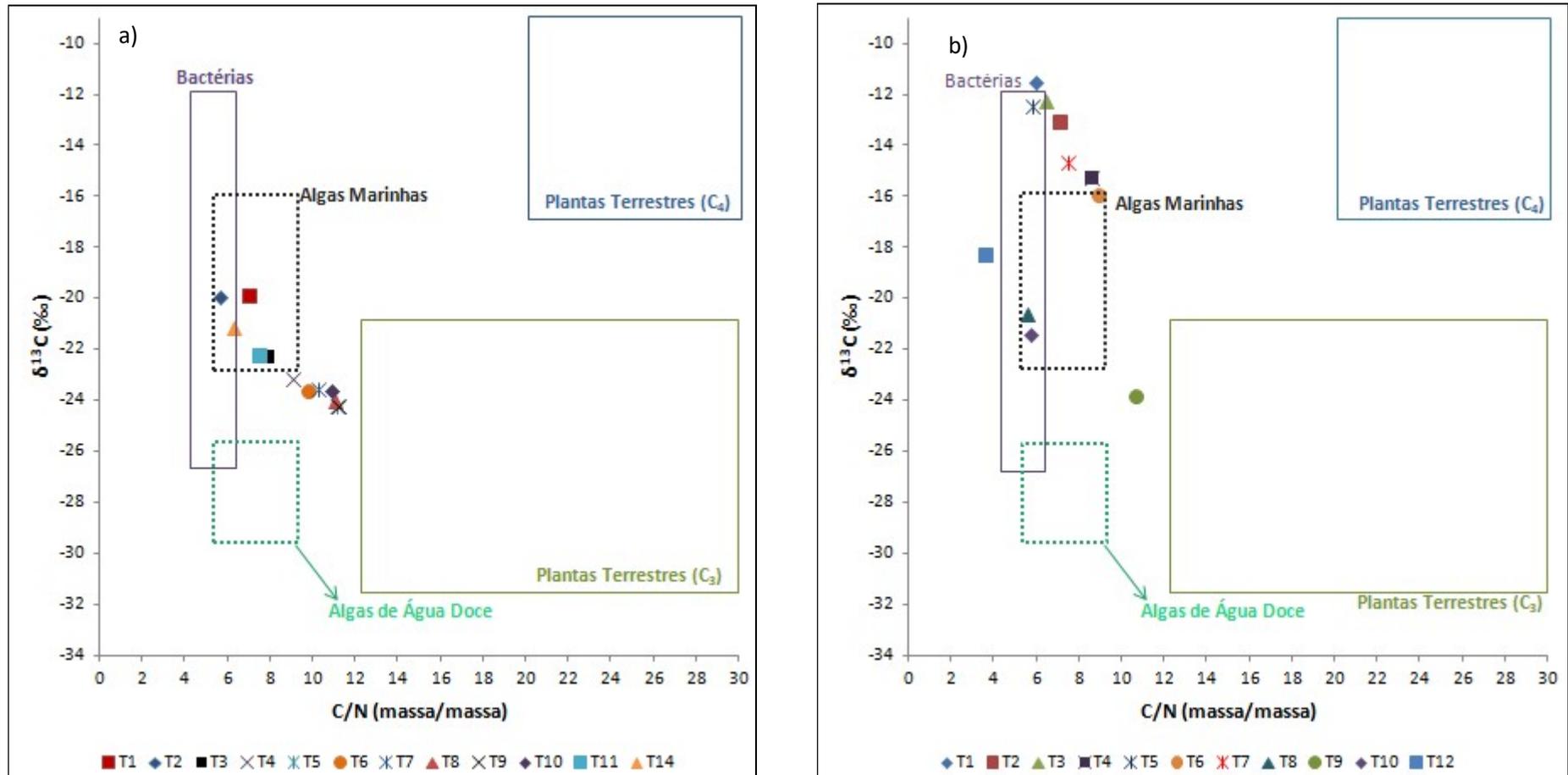
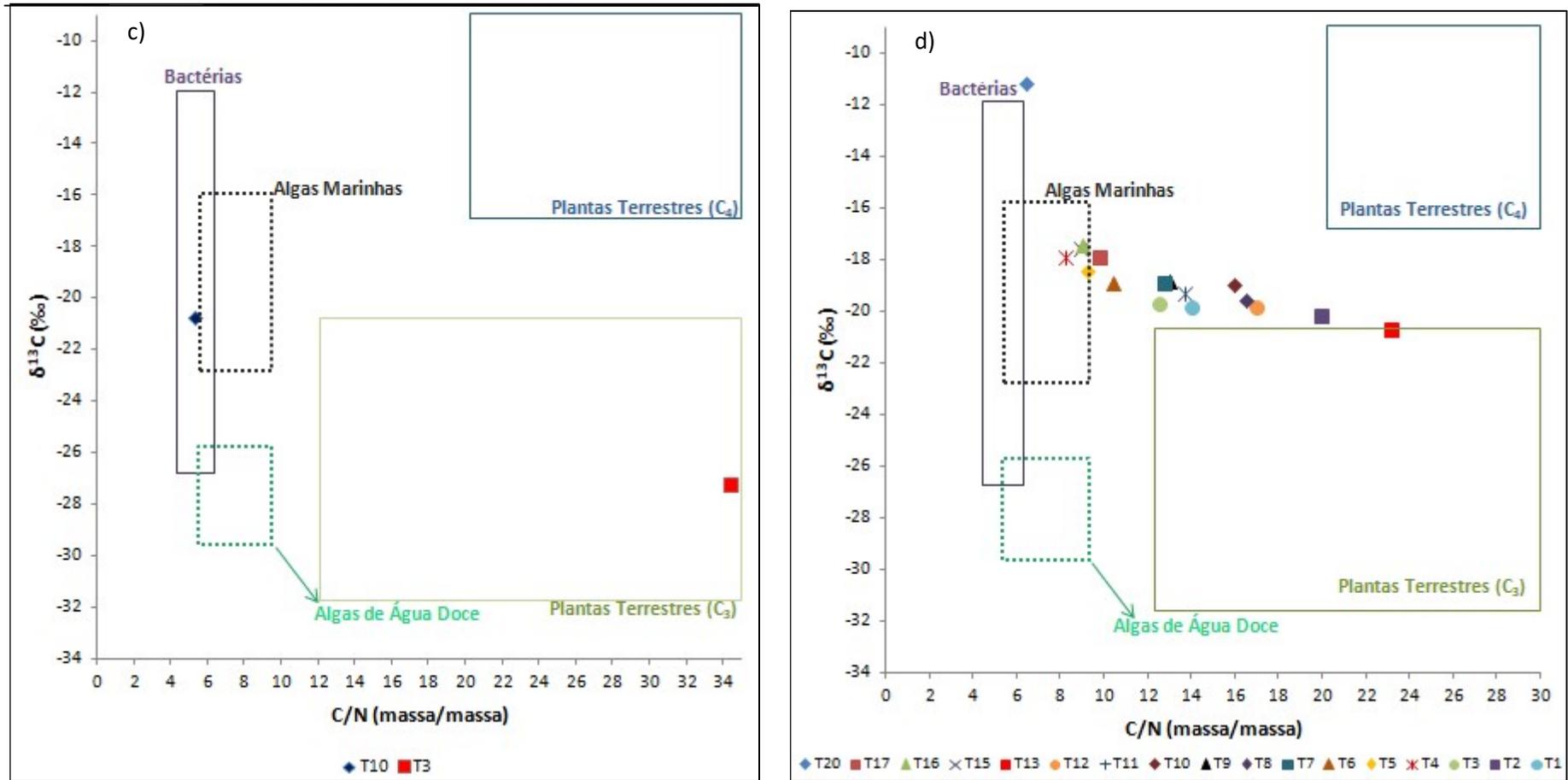


Figura 29. Razão $\delta^{13}\text{C}$ e C/N em testemunho dos sedimentos: c) XI-AL e d) IF-SE do baixo curso do rio São Francisco.



Os valores encontrados para $\delta^{13}\text{C}$ em sedimentos superficiais e testemunho variaram entre -27‰ a -15‰; -27,2‰ a -11,2‰, respectivamente; e para C/N foram de 5,5‰ a 7,8‰; 3,6‰ a 34,4, respectivamente.

O $\delta^{13}\text{C}$ e C/N em sedimentos superficiais para NI-SE 2016, PE-AL 2014, PI-SE 2016, PA-AL 2014, IF-SE 2014 e 2016, GA-SE 2014, PI-SE 2014, XI-AL 2016, TA-AL 2016 são características de algas marinhas. Bactérias e algas marinhas são observadas em PE-AL 2015 e 2016, PA-AL 2015. Notou-se que plantas terrestres do tipo C_3 são verificadas em PA-AL 2016.

Nos testemunhos o $\delta^{13}\text{C}$ e C/N para as localidades de NI-SE em T1, T3, T11; IF-SE em T4, T5, T15 e T16 são originadas por algas marinhas. Bactérias e algas marinhas foram observadas em T2, T14 (NI-SE); T8, T10 (TA-AL); T10 (XI-AL). Na localidade de TA-AL em T5 apresentou composição da MO por bactérias. Em XI-AL T3 e IF-SE T13 notou-se uma composição de plantas terrestres C_3 .

Durante a fixação de CO_2 , as plantas preferencialmente absorvem ^{12}C por difusão, resultando em matéria orgânica que é pobre em ^{13}C em comparação com a atmosfera ($\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} -7‰$). Plantas terrestres que utilizam a via fotossintética C_3 apresentam valores $\delta^{13}\text{C}$, que variam entre -32‰ e -21‰. Plantas C_4 têm valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -17‰ a -9‰ resultante de um fracionamento muito menor associado com a fixação de CO_2 pela enzima fosfoenol piruvato carboxilase (PEPcase). Comumente, plantas que se adaptaram para tolerar condições muito salinas são do tipo C_4 (PORTELA, 2013).

Lamb et al. (2006) obtiveram os seguintes valores: plantas C_3 ($\delta^{13}\text{C}$: [-32‰ ; -21‰]), plantas C_4 ($\delta^{13}\text{C}$: [\geq -17‰]), algas marinhas ($\delta^{13}\text{C}$: [-24‰ ; -16‰]) e algas de água doce ($\delta^{13}\text{C}$: [-33‰ ; -25‰]). Esses autores apresentam também valores para a matéria orgânica particulada (POC na literatura inglesa), que pode ser composta por fitoplâncton marinho ou de água doce, bem como por matéria orgânica de origem terrígena. Para o POC marinho os valores de $\delta^{13}\text{C}$ situam-se entre -24‰ e -18‰, enquanto que, para a água doce, podem situar-se no intervalo -33‰ a -25‰. Por último, apresentam-se também os valores característicos para o carbono orgânico dissolvido (DOC na literatura inglesa), que se pode analisar quer na coluna de água que cobre os sedimentos ou na água intersticial que estes apresentem.

Bactérias encontradas no ambiente marinho apresentam baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$, bactérias encontradas em outros ambientes litorais podem ter valores de $\delta^{13}\text{C}$ que variam entre -27‰ a -12‰ dependendo da sua origem (COFFIN et al., 1989). A

ação bacteriana pode introduzir nitrogênio no sedimento e, assim, diminuir as relações C/N. Bactérias e algas geralmente têm baixas relações C/N de 4-6 e <10 (variando principalmente entre 5-9), respectivamente (CHIVAS et al., 2001).

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho observou-se que os sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco apresentaram percentual de finos (silte + argila), variando de 0,58 a 58,67%, e percentual de areia variando entre 41,42 e 99,42%. Ao longo do período (2014-2016), notou-se uma diminuição de silte e argila e um aumento no conteúdo de areia nos pontos PA-AL e PI-SE. Já nos pontos NI-SE, TA-AL, GA-SE, XI-AL, PE-AL e IF-SE ocorreu um aumento de silte e argila. Os maiores teores de finos concentraram-se na região de PE-AL e IF-SE, indicando uma menor competência de transporte nesse trecho (menor velocidade do fluxo da água) do que no restante do canal, e permitindo uma maior taxa de sedimentação das partículas mais finas, as quais possuem baixa velocidade de decantação. No testemunho de sedimentos percebeu-se que IF-SE se destaca das demais localidades, pois em sua granulometria predomina silte + argila, o que promove maiores retenções dos elementos traço, que chegam a depositar até a profundidade de 34 cm.

Os resultados da composição mineralógica indicam que os argilominerais presentes nos sedimentos estudados são compostos predominantemente por caulinita e illita (partículas finas).

Os elementos traço Cu, Ni, Pb e Zn em todos os pontos de coleta dos sedimentos superficiais, em todas as campanhas, apresentaram valores mais baixos do que os limites estabelecidos pelas legislações americana e canadense. A maior concentração para esses elementos foi encontrada no sedimento coletado na localidade de IF-SE. Já as concentrações de As em PA-AL (2014) e IF-SE (2015, 2016) ultrapassaram os critérios TEL e PEL (legislação canadense). As concentrações obtidas para Cd em PA-AL, GA-SE, IF-SE (2014 a 2016), NI-SE, XI-AL, PI-SE (2014 e 2016), TA-AL (2016) e PE-AL (2015 e 2016) estiveram acima do valor mínimo estabelecido pela legislação canadense e americana (TEL e LEL). Em PA-AL (2014) e NI-SE (2016) os valores ultrapassaram o estabelecido pela legislação canadense (PEL). Já em IF-SE (2016) os valores estão acima dos limites estabelecidos pela legislação americana (SEL) indicando um possível enriquecimento por esse elemento traço ao longo dos anos. As concentrações encontrados para Cr nas amostras de IF-SE (2016) estavam acima do limite inferior estabelecido pela legislação americana (LEL).

Nos resultados sobre a influência da vazão defluente notou-se uma correlação fraca com os elementos estudados. Entretanto, pode-se observar que, com a diminuição da vazão defluente ocorre um aumento na acumulação de matéria orgânica e consequente adsorção dos elementos traço. No entanto, para o fósforo, em alguns locais, mesmo com grande quantidade de matéria orgânica, ocorre uma competição entre esta e o tipo de argilomineral do sedimento, podendo desfavorecer o processo de adsorção, deixando este elemento livre para a água, e a depender de sua concentração, provocando eutrofização no corpo hídrico.

O índice de risco ecológico potencial calculado no presente estudo para as localidades NI-SE e IF-SE, ficou entre moderado a alto no ano de 2016. Já o fator de risco ecológico calculado para as diferentes localidades nos diferentes anos, mostrou que os elementos As, Cr, Cu, Ni e Pb oferecem maior risco ecológico. O elemento traço Zn representa baixo risco ecológico para todas as localidades e em todos os períodos do estudo.

Com relação ao Cr, que ultrapassou limites legislados no sedimento de de IF-SE, é necessária uma análise de especiação química, para uma avaliação criteriosa do sedimento de Ilha das Flores-SE, considerando que as espécies Cr (III) e Cr (VI) apresentam diferentes graus de toxicidade.

As razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para os sedimentos superficiais e testemunho revelaram diferentes constituições da matéria orgânica. Em NI-SE em 2016, ficou caracterizada a presença de fertilizantes nos sedimentos superficiais. Nas localidades de Pão de Açúcar-AL (PA-AL), Niterói-SE (NI-SE) T15, Traipu-AL (TA-AL) T13 à T16, Gararu-SE (GA-SE), Xinaré (XI-AL) T11 à T15 e Pindoba-SE (PI-SE) não foram encontradas quantidades significativas de matéria orgânicas, em função da granulometria dos sedimentos, composta principalmente por partículas grossas, o que facilita o carreamento para regiões com granulometria mais finas. Já ao longo dos testemunhos em diversas profundidades foram indicações de possíveis fontes de esgoto, estuário e cianobactérias. Na localidade de Traipu-AL (TA-AL) observaram-se sinais isotópicos característicos de cianobactérias e fertilizantes ao longo do testemunho; em sedimentos superficiais prevaleceu cianobactérias. Em IF-SE apresentou sinais isotópicos característicos de cianobactérias e fertilizantes em sedimentos superficiais; isso é observado também nos testemunhos. Pontualmente, em T21 (42 cm) ainda foram observados sinais característicos de esgoto.

A razão $\delta^{13}\text{C}$ e C/N em sedimentos superficiais e testemunho para NI-SE e TA-AL é característica de bactérias e algas marinhas. Na composição da matéria orgânica em IF-SE predominam algas marinhas e em T13 (26 cm) plantas terrestres C_3 .

Dessa forma, o trabalho realizado pode alertar para a importância do monitoramento dos sedimentos na região do baixo curso do rio São Francisco, principalmente na região de IF-SE, visto que a redução da vazão tem uma maior influência nas localidades próximas à foz.

O trabalho também contribuiu para a geração de dados inéditos sobre as condições de qualidade que se encontram atualmente os sedimentos do baixo curso do rio São Francisco.

7. REFERÊNCIAS

- ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M.; TOMMASI, L. R. Utilização de testes de toxicidade na avaliação da qualidade de sedimentos marinhos. **Revista de Geologia**, v.19, n. 2, p. 253-261, 2006.
- Implantação do hidrograma ambiental (AIHA). **Avaliação dos impactos hidrológicos da implantação do hidrograma ambiental do baixo rio São Francisco**. 203 p. 2018.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
- ALLOWAY, B.J.; AYRES, DC. **Chemical principles of environmental pollution**. 1ª ed. London: Blackie Academic & Professional. 1997.
- ALLEN, T. **Particle size measurement**. 5. ed. London: Chapman & Hall, 1997.
- AMANTE, A. M. S.; MINCATO, R. L.; MEYER, J. F. A. C.; SCHRANK, A. Razões isotópicas Pb/Pb obtidas por LA-ICP-MC-MS: Avaliação e tratamento de resultados, determinação de idades e comparação com outras técnicas analíticas. **Geochim. Brasil**, v. 18, n. 1, p. 1-11, 2004.
- AMORIM, M. A.; MOREIRA-TURCQ, P. F.; TURCQ, B. J.; CORDEIRO, R. C. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 1, p. 165-172, 2009.
- AMORIM, E. P.; FÁVARO, D. I. T. ; BERBEL, G. B. B. ; BRAGA, E. S. Assessment of metal and trace element concentrations in the Cananéia estuary, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 278, p. 485-489, 2008.
- ANA/GEF/PNUMA/OEA. Projeto de Gerenciamento Integrado das Atividades Desenvolvidas em Terra na Bacia do São Francisco, Sub-projeto 2.4 – **Estudo do Processo Erosivo das Margens do Baixo São Francisco e seus Efeitos na Dinâmica de Sedimentação do Rio**. Brasília: SPR/ANA, 29 p., 2013.
- ARAÚJO, A. G. de.; ALVES, E. C.; SOUZA, J. C. de.; SILVA, I. L. A.; CORRECHEL, V. Análise da determinação granulométrica de um latossolo por dois métodos: densímetro e granulômetro a laser. **Revista Mirante**, v. 10, n. 5, 2017.
- ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638-643, 1997.
- ANTONIO, R. F. **Avaliação da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de Tungstênio para determinação de arsênio em água**. 2008. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

BAISCH, P.; MIRLEAN, N.; LIMA, G. Projeto Millennium. Protocolos de coleta e análise dos Sedimentos e material em suspensão. 2003.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. cap.10.

BARROS, G. V.; MARTINELLI, L. A.; NOVAIS, T. M. O.; OMETTO, J. P. H. B.; ZUPPI, G. M. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 2226–2232, 2010.

BENTLIN, F. R. S.; SANTOS, C. M. M.; FLORES, E. M. M.; POZEBON, D. Lanthanides determination in red wine using ultrasound assisted extraction, flow injection, aerosol desolvation and ICP-MS. **Analytica Chimica Acta**, v. 710, p. 33-39, 2012.

BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D. Direct Determination of Lanthanides in Environmental Samples using Ultrasonic Nebulization and ICP OES. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, No. 4, p.627-634, 2010.

BENBOW, T. J.; FREW, R. D.; HAYMAN, A. R. Validation of a rapid and simple method for the preparation of aqueous organic compounds prior to compound specific isotope analysis. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 12, p. 1690-1702, 2008.

BOSS, C.; FREDEEN, K.; Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled plasma Optical Emission, **PerkinElmer**: USA, 1997.

BOSTELMANN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil**. 2006. 116f. Dissertação (Mestrado na área de tecnologia nuclear – Aplicações) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BORTOLUZZI, E. C.; POLETO, C. **Metodologias para estudos de sedimentos: ênfase na produção e na natureza mineralógica das partículas**. In: MERTEN, G. H.; POLETO, C. (Org.). Qualidade de sedimentos. 1º Ed. Porto Alegre, ABRH, p. 80 - 140. 2006.

BRASIL - Resolução CONAMA n.º 454 de 01 de novembro de 2012 - Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2012.

BRENNER, B. I.; ZANDER, T. A. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas — a critical review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. v. 55, p. 1195-1240, 2000.

BRITO, R. N. R. de; ASP, N. E.; BEASLEY, C. R.; SANTOS, H. S. S. dos. Características Sedimentares Fluviais Associadas ao Grau de Preservação da Mata Ciliar - Rio Urumajó, Nordeste Paraense. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 1, p. 173-180, 2009.

CALHEIROS, D. F.; SEIDL, A.; FERREIRA, C. J. A. Participatory research methods in environmental science: local and scientific knowledge of a limnological phenomenon in the Pantanal wetland of Brazil. **Journal of Applied Ecology**, v. 37, p. 684-696, 2000.

CANADÁ. **Canadian Council of Ministers of the Environment, CCME**. Canadian Environmental Quality Guidelines, 2003. Disponível em: < http://www.ccme.ca/publications/ceqg_rcqe.html> Acesso em: 10 mar. 2019.

CAO, Y.; LEIA, K.; ZHANG, X.; XUA, L.; LINA, C.; YANG, Y. Contamination and ecological risks of toxic metals in the Hai River, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n. 164, p. 210–218, 2018.

CAPELLI, R. B. **Comparação de métodos na análise granulométrica de rejeitos de mineração**. 2016. 30f. Monografia (Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

CASTRO, D.F.; ROSSETTI, D.F.; PESSEDA, L.C.R. (2010). Facies, $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ and C/N analyses in a late Quaternary compound estuarine fill, northern Brazil and relation to sea level. **Marine Geology**, v. 274, pp. 135-150, 2010.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W.; FILEMAN, T. W.; MACKO, S. A.; VEIGA, A. Changes in the organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, v.79, p. 207– 227, 2002.

CAXITO, F. A.; SILVA, A. V. Isótopos estáveis: fundamentos e técnicas aplicadas à caracterização e proveniência geográfica de produtos alimentícios. **Revista Geonomos**, v. 23, n. 1, p. 10-17, 2015.

CBHSF-Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco. (2015a). Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco. “**Plano de Recursos Hídricos da bacia hidrográfica do rio São Francisco 2016-2025**”. v. 1. Relatório de diagnóstico.

CBHSF-Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco. (2015b). Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco. “**Plano de Recursos Hídricos da bacia hidrográfica do rio São Francisco 2016-2025**”. v. 2. Caracterização da bacia hidrográfica – 2ª Parte.

CBHSF-Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco. (2004). Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco. “**Plano de Recursos Hídricos da bacia hidrográfica do rio São Francisco**”. Módulo 1. Resumo Executivo. Proposta para apreciação do Plenário do CBHSF. Salvador, 2004. Projeto de Gerenciamento Integrado das Atividades Desenvolvidas em terra na bacia do São Francisco (ANA/GEF/PNUMA/OEA) - Subprojeto 4.5C – Plano Decenal de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco -PBHSF (2004-2013).

CIMA, E. F.; ANDRADE, L. N. P. da S.; SOUZA, C. A. de; SANTOS, M. dos; LEANDROA, G. R. dos S. Frequência granulométrica e deposição de sedimentos em ambientes do corredor fluvial do rio paraguai, pantanal superior, mato grosso. **Cadernos de Geociências**, v. 11, n. 1-2, p. 1-6, 2014.

CHIVAS, A.R.; GARCIA, A.; VAN DER KAARS, S.; COUAPPEL, M. J. J.; HOLT, S.; REEVES, J. M.; WHEELER, D. J.; SWITZER, A. D.; MURRAY-WALLACE, C. V.; BANERJEE, D.; PRICE, D. M.; WANG, S. X.; PEARSON, G.; EDGER, N. T.; BEAUFORT, L.; DE DECKKER, P.; LAWSON, E.; CECIL, C. B. Sealevel and environmental changes since the last interglacial in the Gulf of Carpentaria, Australia: an overview. **Quaternary International**, v.83–85, p. 19 – 46, 2001.

CHRISTOFOLETTI, S. R.; MORENO, M. M. T. Granulometria por difração a laser e sua relação com a faciologia das rochas argilosas da Formação Corumbataí-SP. **Cerâmica**, v. 63, p. 303-310, 2017.

COFFIN, R. B.; FRY, B.; PETERSON, B. J.; Wright, R. T. Carbon isotopic compositions of estuarine bacteria. **Limnology and Oceanography**, 34, p. 1305 – 1310, 1989.

COSTA, L. A. da; MENEZES, M. A. de B. C. Determinação de manganês em presença de ferro: análise de solo por ativação neutrônica instrumental. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 36, n.3, p. 775-785, 2012.

COSTANZO, S. D.; O'DONOHUE, M. J.; DENNISON, W. C.; LONERAGAN, N. R.; THOMAS, M. A new approach for detecting and mapping sewage impacts. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, p. 149-156, 2001.

DIAS, J. A. **A análise sedimentar e o conhecimentos dos sistemas marinhos**. Universidade de Algarve Faro. e-book. 2004.

DIAS, J. C.; LIMA, W. N. Comparação de métodos para determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista científica UFPA**. v. 4, 2004.

DIAS, L. F.; MIRANDA, G. R.; SAINT'PIERRE, T. D.; MAIA, S. M. ; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Method development for the determination of cadmium, copper, lead, selenium and thallium in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution calibration. **Spectrochimica Acta. Part B**, v. 60, n. 1, p. 117-124, 2005.

DUR, J. C.; ELSASS, F.; CHAPLAIN, V.; TESSIER, D. The relationship between particle-size distribution by laser granulometry and image analysis by transmission electron microscopy in a soil clay fraction. **Soil Sci**, v. 55, p. 265 - 270. 2004.

EDWARDS, K. H. Fluvial Environments. In: PERRY, C.; TAYLOR, K. **Environmental Sedimentology**. UK: Blackwell Publishing Ltd. 2007. p. 441.

ENGELMANN, P. de M.; DOS SANTOS, V. H. J. M.; BARBIERI, C. B.; AUGUSTIN, A. H.; KETZER, J. M. M.; RODRIGUES, L. F. Environmental monitoring of a landfill

area through the application of carbon stable isotopes, chemical parameters and multivariate analysis. **Waste Management**, v. 76, p. 591-605, 2018.

EUA, United States Environmental Protection Agency (EPA). **National Estuary Program Coastal Condition Report**, jun. 2007. Disponível em: <http://water.epa.gov/type/oceb/nep/upload/2007_05_09_oceans_nepccr_pdf_nepccr_nepccr_intro.pdf> Acesso em: 13 out. 2018.

FERREIRA, A. I. A. J. V. **Espectrometria de massa de razões isotópicas**. 2008. 299f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2008.

GARCIA, C. A. B.; PASSOS, E. A.; ALVES, J. P. H. Assessment of trace metals pollution in estuarine sediments using SEM-AVS and ERM-ERL predictions. **Environ Monit Assess**, v. 181, p.385-397, 2011.

GHOLIZADEH, M.; PATAMAR, R. Ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from the Gorgan Bay, Caspian Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v.137, p. 662-667, 2018.

GINÉ- ROSIAS, M. F.; PACKER, A. P. Online Isotope Dilution and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: from Elemental to Species Quantification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 4, p.575-589, 2010.

GOMES, M. V. T.; COSTA, A. S.; GARCIA, C. A. B.; PASSOS, E. A.; ALVES, J. do P. H. Concentrações e associações geoquímicas de pb e zn em sedimentos do rio são francisco impactados por rejeitos da produção industrial de zinco. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2088-2092, 2010.

GOMES, C. F. **Argilas o que são e para que servem**. 1ª Edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

GOÑI, M. A.; TEIXEIRA, M. J.; PERKEY, D. W. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 57, p. 1023 – 1048, 2003.

GUEDES, J. de A. Teores geoquímicos em sedimentos de fundo do rio Jundiaí, Macaíba/RN. **Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities research medium**, v. 3, n. 1, p. 70-79, 2012.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. **Water Research**, vol. 14, p. 975-1001, 1980.

HEDGES, J. I.; OADES, J. M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. **Organic Geochemistry**, v.27, n.7/8, p.319-361, 1997.

HO, H. H; SWENNEN, R.; CAPPUYNS, V.; VASSILIEVA, E.; TRAN, T. V. Necessity of normalization to aluminum to assess the contamination by heavy metals and arsenic in sediments near Haiphong Harbor, Vietnam. **Journal of Asian Earth Sciences**, v.56, p.229-239, 2012.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUZA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente. **Química Nova**, v.31, p.10-19, 2008.

HU, Y.; LIU, X.; BAI, J.; SHIH, K.; ZENG, E. Y.; CHENG, H. Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization. **Environ Sci Pollut Res**, v. 20, p. 6150-6159, 2013.

IACOCCA, R. G.; GERMAN, R. M. A Comparison of Powder Particle Size Measuring Instruments. **Int. J. Powder Metall**, v. 3, n.8, p. 35-48, 1997.

KADOKAMI, K.; LI, X.; PAN, S.; UEDA, N.; HAMADA, K.; JINYA, D.; IWAMURA, T. Screening analysis of hundreds of sediment pollutants and evaluation of their effects on benthic organisms in Dokai Bay, Japan **Chemosphere**. v. 90, p.721–728, 2013.

KOCHEM, M. L. **Características granulométricas, carbono, nitrogênio e frações de fósforo em sedimentos durante eventos chuva-vazão em bacias hidrográficas no rio grande do sul, Brasil**. 2014. 137f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2014.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**, 1ª edição revisada, CENA-USP, Piracicaba, 2010.

KUCUKSEZGIN, F.; KONTAS, A.; ULUTURHAN, E. Evaluations of heavy metal pollution in sediment and *Mullus barbatus* from the Izmir Bay (Eastern Aegean) during 1997–2009. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62 p. 1562-1571, 2011.

JESUS, H.C., COSTA. E. A., MENDONÇA, A. S. F., ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, p.378- 386. 2004.

LAMB, A. L.; WILSON, G. P.; LENG, M. J. A review of coastal paleoclimatic and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. **Earth-Science Reviews**, v. 75, p. 29-57, 2006.

LEMES, M. J. L.; FIGUEIREDO FILHO, P. M.; PIRES, M. A. F. Influência da Mineralogia dos Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogiguaçu e Pardo na Composição Química das Águas de Abastecimento Público. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 13 – 20, 2003.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; BARRERA, P. B. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Química Nova**, n. 6, v. 24, p. 734 – 742. 2001.

LIU, D.; LI, X.; EMEIS, K. C.; WANG, Y.; RICHARD, P. Distribution and sources of organic matter in surface sediments of Bohai Sea near the Yellow River Estuary, China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 165, p. 128-136, 2015.

LIU, Q.; JIA, Z.; LI, S.; HU, J. Assessment of heavy metal pollution, distribution and quantitative source apportionment in surface sediments along a partially mixed estuary (Modaomen, China). **Chemosphere**, v. 225, p. 829-838, 2019.

LOPES, C. A.; BENEDITO-CECILIO, E. Variabilidade isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) em produtores primários de ambientes terrestres e de água doce. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 2, p. 303-312, 2002.

LYRA, D. T. de. **Determinação de elementos químicos de solos e sedimentos em suspensão para monitoração da qualidade ambiental de manguezal de Pernambuco**. 2016. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background - can we calculate it? **Environmental Geology**, v. 39, p. 990-1000, 2000.

MARTINELLI, L. A. et al. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. 144p.

MARTINELLI, L. A. et al. Utilização das variações naturais de $\delta^{13}\text{C}$ no estudo de cadeias alimentares em ambientes aquáticos: princípios e perspectivas. **Acta Limnológica Brasiliensia**, v. 1, p. 859-882, 1988.

MARTINS, D. de M. F.; CHAGAS, R. M.; NETO, J. de O. M.; MÉLLO JÚNIOR, A. V. Impactos da construção da usina hidrelétrica de Sobradinho no regime de vazões no Baixo São Francisco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, n.9, p.1054–1061, 2011.

MELQUIADES, F. L.; GONZÁLEZ-BORRERO, P. P.; DOS SANTOS, F. R.; DE DEUS, W.E. D.; KALWA, M.; QUINÁIA, S. P. Method for Sediment Texture Characterization Using Spectroscopy Techniques and Multivariate Analysis. **Revista Virtual Química**, v. 6, n. 6, p. 1687-1701, 2014.

MESQUITA, G. M. **Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica (F AAS)**. 2014. 120f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2014.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic process. **Organic geochemistry**, n. 5, v. 27, p. 213-250, 1997.

MEYERS, P. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, n. 3-4, v. 114, p. 289-302, 1994.

MICHELLI, M. J. **Argilominerais e ostracodes da formação alagamar (Cretáceo Inferior), Bacia Potiguar, NE – Brasil: Paleoambiente e indicadores térmicos**. 2003. 99f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

MICHENER, R.; LAJTHA, K. **Stable isotopes in ecology and environmental science**. 2^a ed. Boston: Blackwell Publishing, 2008. 566p.

MIMURA, A. M. S. **Investigação de diferentes estratégias de preparo de amostras de sedimentos de rio para determinação de elementos-traço por espectrometria de absorção atômica**. 2013. 85f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade das zonas costeira e marinha**. MMA Brasília-DF, 72 p, 2006.

MOHAMMED, A.; MAY, T.; ECHOLS, K.; WALTHER, M.; MANOO, A.; MARAJ D.; AGARD J.; ORAZIO, C. Metals in sediments and fish from Sea Lots and Point Lisas Harbors, Trinidad and Tobago. **Marine Pollution Bulletin** v.64, p.169-173, 2012.

MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. Wiley-VCH. Nova Iorque, p.964, 1998.

MORTATTI, J.; BERNARDES, M. C.; PROBST, J. L.; LELEYTER-REINERT, L. Composição química dos sedimentos fluviais em suspensão na bacia do rio Piracicaba: extração seletiva de elementos traço. **Geochimica Brasiliensis**, v, 16, n. 2, p. 123-141, 2002.

MORTE, E. S. da B.; BARBOSA, I. dos S.; SANTOS, E. C.; NÓBREGA, J. A.; KORN, M. das G. A. Axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry for monitoring tin concentration in canned tomato sauce samples. **Food Chemistry**, v. 131, p. 348-352, 2012.

MUDROCH, A.; MUDROCH, P.; AZCUE, J. M. **Manual of physico-chemical analysis of aquatic sediments**. Boca Raton: CRC. CLA: 551.304, M294ma, CG. p. 287. 1997.

NAGY, S.; NIKDEL, S. Tin, Iron, and Aluminum Contents of Commercially Canned Single-Strength Grapefruit Juice Stored at Varying Temperatures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 34, p. 588-593, 1986.

NARDI, E. P.; EVANGELISTA, F. S.; TORMEN, L.; SAINT'PIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J.; SOUZA, S.S.; BARBOSA JR, F. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples, **Food Chemistry**, v. 112, p. 727–732, 2009.

NOAA Screening Quick Reference Tables., 2019. Disponível em <http://response.restoration.noaa.gov/book_shelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf>. Acesso em: 20 Abr. 2019.

NOLTE, J.; **ICP Emission Spectrometry, A Practical Guide**; Willey-VCH: Weinheim, p. 267, 2003.

NHAM, T. T.; WISEMAN, A. G.; A New torch for analysis of samples having exceptionally high total dissolved solids by axially-viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.18, p. 790-794, 2003.

NSA, Tecnologia e meio ambiente. Disponível em:<<http://www.nsatec.com.br/coletores-amostradores-analiticos.php>>. Acesso em: 18/05/2016.

NÚÑEZ, J. E. V.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; PALMIERI, F.; MESQUITA, A. A. Conseqüências de diferentes sistemas de preparo do solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 981-990, 1999

OLIVEIRA, A.; NÓBREGA, J. A.; PEREIRA-FILHO, E. R. Avaliação de ICP OES com configuração axial ou radial para determinação de iodo em sal de cozinha. **Química Nova**. v. 35, nº 7, p.1299-1305, 2012.

OLIVEIRA, B. R. **Avaliação dos metais ambientalmente disponíveis em amostras de sedimento de pontos de captação de água para abastecimento público de Palmas, To.** 2012. 137f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

OLIVEIRA, E. C.; LAFON, J. M.; CORRÊA, J. A. M.; CARVALHO, J. H. dos S.; DIAS, F. F.; TADDEI, M. H. T. Distribuição dos metais traços em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém, PA (margem oeste da baía do Guajará e rio Carnapijó). **Geochimica Brasiliensis**, v. 29, n. 2, p. 139 - 153, 2015.

OLIVEIRA, G. B. de. **Caracterização química de calcário utilizando a técnica de ablação a laser hifenada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.** 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

ONOFRE, C.R.E; ARGOLO, J. L.; CELINO, J.J.; QUEIROZ, A. F. S.; NANO, R.M.W. **Sulfetos voláteis acidificados (SVA) e metais extraídos simultâneos (MES) em sedimentos de manguezais da Baía de Todos os Santos.** In: QUEIROZ e CELINO (Org). Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. Cap.7, pp.134–148, 2008.

PAPINI, C. J.; YOSHITO, W. K. ; GOUVÊA, D. ; LEAL NETO, R. M. Particle size distribution analysis of an alumina powder: influence of some dispersants, pH and supersonic vibration. **Materials Science Forum**, v. 498, p. 73-78, 2005.

PEÑA-ICART, M.; TAGLEB, M. E. V.; HERNÁNDEZ, C. A.; HERNÁNDEZ, J. R.; BEHAR, M.; ALFONSO, M. S. P. Comparative study of digestion methods EPA 3050B (HNO₃-H₂O₂-HCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb contamination assessment in marine Sediments. **Marine Environmental Research**, v. 72, p. 60-66, 2011.

PENHA, T. R.; ALMEIDA, J. R.; SOUSA, R. M. ; DE CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P. Multielement analysis of crude oil produced water by ICP OES after acid digestion assisted by microwave. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 5, p. 1154-1160, 2015.

PEREIRA, A. L e BENEDITO E. Isótopos estáveis em estudos ecológicos: métodos, aplicações e perspectivas. **Revista Biociências**. v.13, n.1-2, p.16-27, 2007.

PEREIRA, J. C.; GUIMARÃES-SILVA, A. K; NALINI JÚNIOR, H. A.; PACHECO-SILVA, É.; LENA, J. C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1249-1255, 2007.

PETRY, C. F.; POZEBON, D. ; BENTLIN, F. S. Evaluation of ICP-OES Applicability for Trace Element Determination in Environmental Samples. **Atomic Spectroscopy**, v. 26, n.1, p. 19-27, 2005.

PINTO, F. G. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de terras raras, Th, U e Y em rochas, solos e sedimentos por ICP-MS**. 2010. 119f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

POLETO, C.; MERTEN, G. H. Urban watershed studies in Southern Brazil. **Journal of urban and environmental engineering**, v. 1, p. 70-78, 2007.

PORTELA, P. J. C. **Análise elementar e isotópica de sedimentos estuarinos do rio Alcabrichel (Torres Vedras) e da Ribeira de Bensafirim (Lagos)**. 2013. 101f. Dissertação (Mestrado Geologia do Ambiente, Risco Geológico e Ordenamento do Território) - Universidade de Lisboa, Portugal, 2013.

PRADO, G. S. do; CAMPOS, J. R. O emprego da análise de imagem na determinação da distribuição de tamanho de partículas da areia presente no esgoto sanitário. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.14, n.3, p. 401-410, 2009.

PRESS, F.; GROTZINGER, J.; SIEVER, R.; JORDAN, T. H. **Para entender a Terra**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. cap. 4.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista**. 1ª ed. São Paulo: Biblioteca 24 horas, 2012. 261p.

QUEIROZ, J. F. de; BOEIRA, R. C.; SILVEIRA, M. P. Coletor simplificado de sedimentos do fundo de viveiros de aquicultura. **Comunicado Técnico**, n.16, p. 1-5, 2004.

RANGEL, P. de A.; CELINO, J. J. Espectrometria de emissão óptica versus espectrometria de absorção atômica na determinação de metais traço em sedimentos de corrente. **Cadernos de Geociências**, v. 10, n. 1, p. 60-75, 2013.

RAJU, K. V.; SOMASHEKAR, R. K.; PRAKASH, K. L. Heavy metal status of sediment in river Cauver, Karnataka. **Environ Monit Assess**, v. 184, p. 361-373, 2012.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROSINI, F.; MATOS, W.O.; SANTOS, M.C.; NÓBREGA, J.A. Resolução CONAMA No 357 e técnicas espectroanalíticas: Meios adequados aos fins?. **Revista Analytica**, v. 22, p. 74-85, 2006.

ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NÓBREGA, J. A. Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1012-1015, 2004.

SAKAN, S.; ĐORĐEVIĆ, D.; DEVIĆ, G.; RELIĆ, D.; ANĐELKOVIĆ, I.; ĐURIČIĆ, J. A Study of trace element contamination in river sediments in Serbia using microwave-assisted aqua regia digestion and multivariate statistical analysis. **Microchemical Journal**, v. 99, p. 492-502, 2011.

SANTANA, K. N. C.; TORRES, C. J. F.; FONTES, A. S.; COSTA, A. R.; PESO-AGUIAR, M. C.; SANTOS, A. C. A.; MEDEIROS, Y. D. P.. Efeitos da regularização dos reservatórios na ictiofauna do baixo curso do rio São Francisco. **Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais**, v. 4, n. 1. p. 95-108, 2016.

SANTOS L. S. et al. Utilização de isótopos estáveis para análise da interação da água superficial e água subterrânea num estudo de filtração de margens. In: XVI Congresso Brasileiro de águas subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços: 2010, São Paulo. Anais... São Paulo: ABAS, 2010, p. 1-14.

SANTOS, C. M. de S. M. dos; SIQUEIRA, E. Q. de; ARIZA, B. G. Caracterização e avaliação da distribuição de sedimentos em superfícies urbanas. **Holos Environment**, v. 17, n. 1, p. 15-34, 2017.

SANTOLIN, C. V. A.; CIMINELLI, V. S. T.; NASCENTES, C. C.; WINDMÖLLER, C. C. Distribution and environmental impact evaluation of metals in sediments from the Doce River Basin, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, p. 1235-1248, 2015.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

SAROJAM, P. Trace Metal Characterization of Soils Using the Optima 7300 DV ICP-OES. USA: PerkinElmer, 2019.

SILVA, F. V.; NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X.; UDA, P. K. Avaliação de risco ecológico de água e solo contaminados por petróleo em ambiente costeiro. **XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, 2017

SILVA, J. C. J.; BACCAN, N.; NÓBREGA, J. A. Analytical performance of an inductively coupled plasma optical emission. spectrometry with dual view configuration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 310-315, 2003.

SIQUEIRA, G. W.; GRANA, R. J. de A.; GAMA, L. de L. Aspectos geoquímicos na avaliação ambiental dos sedimentos superficiais provenientes da bacia hidrográfica do Una - Belém-PA. Revista do IESAM. **Revista Instituto de Estudo Superiores da Amazônia**, v. 3, n.1 e 2, p. 120-137, 2005.

SOARES, M. C. C.; MIZUSAKI, A. M. P.; GUERRA, T.; VIGNOL, M. L. Análise Geoquímica dos sedimentos de fundo do Arroio do Salso, Porto Alegre-RS-Brasil. **Pesquisa em Geociências**, v. 31, n. 1, p. 39-50, 2004.

SOLIMAN, N. F.; NASR, S. M.; OKBAH, M. A. Potential ecological risk of heavy metals in sediments from the Mediterranean coast, Egypt. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, p. 1-12, 2015.

SOUZA, V. L. B.; LIMA, V.; HAZINA, C. A.; FONSECA, C. K. L.; SANTOS, S. O. Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v.3, n.1, p. 01-13, 2015.

SOUZA, J. R. B. de; AZEVEDO, A. E. G. de; SANTOS, T. H. R. dos; SPANO, S.; LENTINI, C. A. D.; BONABAMBA, T. J.; SILVA, R. de O.; NOVOTNY, E. H.; ZUCCHI, M. do R. Carbon and nitrogen stable isotope compositions of organic matter in marine sediment cores from the Abrolhos region: indicators of sources and preservation. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, p. 13-23, 2013.

SKOOG, A. D.; HOLLER, J. F.; CROUCH, R. S. **Princípios de análise instrumental**. 6ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2009.

STEIN, R. Accumulation of organic carbon in marine sediments. Results from the deep sea drilling project ocean drilling program, Lecture Notes, 1991.

SUGUIO, K. **Geologia Sedimentar**. 1ª Edição. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.

TAZIOLI, A.; Tazioli, G. S. Landfill contamination problems: a general perspective and engineering geology aspects. **Giornale di Geologia Applicata**, n. 1, p. 203-211, 2005.

TERANES, J. L.; BERNASCONI, S. M. The Record of nitrate utilization and productivity limitation provided by $\delta^{15}\text{N}$ values in lake organic matter – a study of sediment trap and core sediments from Baldeggersee. **Switzerland. Limnology and Oceanography**, v. 45, p. 801-813, 2000.

TORRISI, D.; KLEINA, M.; TAVEIRA, B. D. de A.; OLIVEIRA, F. A. de; CARVALHO, J. L. de; SILVA, J. M. F. da; BUENO, K. M. Identificação da variação de energia no fluxo de escoamento através da análise granulométrica de perfis de margens fluviais na bacia hidrográfica do rio Pirabeiraba – SC. **Caderno de Geografia**, v.26, n.45, p.

224-236, 2016.

TRINDADE, W. M., HORN, A. H.; RIBEIRO, E. V. Concentrações de metais pesados em sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora-MG: Geoquímica e classificação de risco ambiental. **Geonomos**, v. 20, n. 1, p. 64-75, 2012.

TUDELA, D. R. G. Caracterização físico-química de sedimentos do sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaruço – MG. 2013. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. Method 3051A – **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. 1998. Revision 30p. 2007.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantina**, v. 62, n. 1, p. 111-118, 2003.

VIEIRA, E. C. **Avaliação de potencialidades e aplicações de espectrômetros com plasma acoplado indutivamente em análises químicas**. 2007. 112f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

VOSSSEN, C. A. **Nanocompósitos de ABS/ PA de argilas organofílicas**. 2009. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009

WANG, J.; PENG, S.; CHEN, T.; ZHANG, L. Occurrence, source identification and ecological risk evaluation of metal elements in surface sediment: toward a comprehensive understanding of heavy metal pollution in Chaohu Lake, Eastern China. **Environ Sci Pollut Res**, v. 23, p. 307-314, 2016.

YAMAGUCHI, H.; MONTANI, S.; TSUTSUMI, H.; HAMADA, K.; UEDA, N. Estimation of particulate organic carbon flux in relation to photosynthetic production in a shallow coastal area in the Seto Inland Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, p. 18 – 24, 2003.

YAUN, Q.; WANG, P.; WANG, C.; CHEN, J.; WANG, X.; LIU, S.; FENG, T. Metals and metalloids distribution, source identification, and ecological risks in riverbed sediments of the Jinsha River, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 205, p. 1-9, 2019.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. 2 ed. São Paulo: Editora Rima, 2008.

8. APÊNDICE

Tabela 22 - Distribuição espacial das frações granulométricas dos sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco por difração a laser.

Amostra	Frações Granulometria (%)					
	Areia grossa	Areia média	Areia fina	Areia muito fina	Silte	Argila
PA-AL 2014	8,22	20,2	7,27	5,76	55,2	3,38
PA-AL 2015	12,1	48,7	29,2	8,16	1,33	0,550
PA-AL 2016	0,810	43,6	33,4	16,6	4,75	0,820
NI-SE 2014	87,1	7,75	3,29	1,30	0,580	0,00
NI-SE 2015	9,99	65,2	23,0	1,03	0,350	0,410
NI-SE 2016	6,15	20,5	14,2	20,3	35,8	3,03
TA-AL 2014	22,2	51,8	18,4	5,04	2,45	0,00
TA-AL 2015	39,4	45,8	14,1	0,24	0,280	0,300
TA-AL 2016	24,8	43,8	19,0	6,85	4,84	0,650
GA-SE 2014	2,12	51,0	29,1	12,2	5,00	0,630
GA-SE 2015	3,44	60,9	28,7	3,55	2,71	0,650
GA-SE 2016	10,0	39,2	29,7	15,5	4,73	0,860
XI-AL 2014	40,3	13,6	18,1	18,3	9,00	0,750
XI-AL 2015	32,3	41,3	18,8	4,76	2,35	0,390
XI-AL 2016	4,19	40,4	22,7	14,0	17,5	1,30
PI-SE 2014	0,33	7,80	45,7	27,6	17,5	1,04
PI-SE 2015	15,8	49,2	27,8	5,82	1,01	0,310
PI-SE 2016	0,22	48,8	32,8	13,4	4,57	0,200
PE-AL 2014	0,00	36,0	51,4	9,98	2,05	0,600
PE-AL 2015	9,70	15,4	19,4	20,3	32,3	2,93
PE-AL 2016	1,01	9,07	10,6	20,6	55,3	3,35
IF-SE 2014	0,00	5,09	34,9	44,4	15,0	0,630
IF-SE 2015	16,9	43,9	24,2	6,32	5,66	2,93
IF-SE 2016	42,1	0,00	0,00	2,40	50,6	4,86

Tabela 23 - Resultados das granulometrias de testemunho dos sedimentos coletados no baixo curso do rio São Francisco por difração a laser.

Amostra	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina	Areia Muito Fina	Silte	Argila	Amostra	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina	Areia Muito Fina	Silte	Argila	Amostra	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina	Areia Muito Fina	Silte	Argila
	%																			
PA-AL T1	4,32	43,0	31,8	16,8	4,07	0,00	NI-SE T13	60,5	24,7	11,4	2,26	1,20	0,00	TA-AL T16	32,6	40,5	20,2	4,91	1,80	0,00
PA-AL T2	2,67	41,0	33,1	19,0	4,27	0,00	NI-SE T14	37,5	24,8	18,6	13,6	5,46	0,00	TA-AL T17	13,6	37,7	27,8	16,4	4,49	0,00
PA-AL T3	9,58	47,1	29,8	11,0	2,52	0,00	NI-SE T15	42,8	21,1	16,0	13,7	6,44	0,00	GA-SE T1	30,7	44,3	21,7	3,21	0,07	0,00
PA-AL T4	2,87	48,3	33,2	13,3	2,36	0,00	TA-AL T1	2,73	30,4	31,1	26,8	9,07	0,00	GA-SE T2	32,5	42,8	21,8	2,84	0,00	0,00
PA-AL T5	1,61	41,4	35,4	18,8	2,75	0,00	TA-AL T2	5,58	30,6	30,0	25,0	8,79	0,00	GA-SE T3	27,0	46,2	23,6	3,29	0,00	0,00
PA-AL T6	2,36	39,2	34,0	20,3	4,19	0,00	TA-AL T3	4,31	34,6	30,1	22,7	8,26	0,00	GA-SE T4	38,3	38,8	20,0	2,88	0,00	0,00
NI-SE T1	3,56	11,0	20,0	37,6	27,8	0,00	TA-AL T4	4,04	26,6	30,5	29,0	9,92	0,00	GA-SE T5	32,0	42,6	22,0	3,41	0,01	0,00
NI-SE T2	9,08	14,5	25,2	35,1	16,1	0,00	TA-AL T5	4,76	23,8	30,2	30,5	10,7	0,00	GA-SE T6	44,5	34,8	18,0	2,72	0,00	0,00
NI-SE T3	7,11	14,3	26,3	36,4	15,9	0,00	TA-AL T6	2,49	21,8	29,0	32,3	14,4	0,00	GA-SE T7	28,8	43,5	23,4	4,31	0,05	0,00
NI-SE T4	3,66	14,1	24,6	37,6	20,0	0,00	TA-AL T7	5,38	20,8	26,6	31,2	16,1	0,00	GA-SE T8	22,4	48,7	24,2	4,67	0,00	0,00
NI-SE T5	10,8	14,6	22,3	32,5	19,8	0,00	TA-AL T8	6,47	25,6	27,0	27,3	13,6	0,00	GA-SE T9	26,6	45,2	24,1	4,10	0,03	0,00
NI-SE T6	11,7	15,5	20,7	28,4	23,6	0,00	TA-AL T9	5,92	25,6	25,4	25,2	17,8	0,00	GA-SE T10	32,1	43,3	21,7	2,90	0,00	0,00
NI-SE T7	13,9	18,2	21,2	25,0	21,7	0,00	TA-AL T10	12,3	23,9	22,5	21,9	19,4	0,00	GA-SE T11	31,1	46,0	21,0	1,98	0,00	0,00
NI-SE T8	16,2	17,8	19,5	22,7	23,9	0,00	TA-AL T11	10,8	30,6	23,0	18,0	17,7	0,00	GA-SE T12	15,0	58,6	24,9	1,51	0,00	0,00
NI-SE T9	18,8	15,5	15,8	19,9	28,4	1,66	TA-AL T12	12,6	40,1	26,2	14,6	6,39	0,00	GA-SE T13	15,9	58,1	24,5	1,47	0,00	0,00
NI-SE T10	13,5	19,7	21,2	23,6	22,0	0,00	TA-AL T13	13,4	44,2	25,8	11,5	5,11	0,00	GA-SE T14	16,1	55,7	25,8	2,46	0,00	0,00
NI-SE T11	44,7	18,3	13,5	11,0	11,3	1,14	TA-AL T14	23,7	39,0	22,9	10,7	3,67	0,00	GA-SE T15	13,8	59,3	25,4	1,53	0,00	0,00
NI-SE T12	38,5	25,7	18,5	12,4	4,91	0,00	TA-AL T15	15,2	45,0	25,4	10,3	4,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-

Continuação **Tabela 23** - Resultados das granulometrias de testemunho dos sedimentos coletados no baixo curso do rio São Francisco por difração a laser

Amostra	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina	Areia Muito Fina	Silte	Argila	Amostra	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina	Areia Muito Fina	Silte	Argila	Amostra	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina	Areia Muito Fina	Silte	Argila
%																				
GA-SE T16	13,07	59,72	25,67	1,54	0,00	0,00	XI-AL T13	6,38	64,75	27,25	1,62	0,00	1,14	IF-SE T6	36,37	4,20	6,69	18,29	32,62	1,83
GA-SE T17	20,36	54,24	23,76	1,65	0,00	0,00	XI-AL T14	7,13	61,37	28,70	2,80	0,00	0,00	IF-SE T7	35,93	0,00	3,13	14,74	43,02	3,18
GA-SE T18	22,46	49,08	24,87	3,59	0,00	0,00	XI-AL T15	18,11	50,75	26,64	4,44	0,03	0,03	IF-SE T8	36,67	4,32	3,91	13,63	38,84	2,63
GA-SE T19	29,71	43,78	22,84	3,67	0,00	0,00	PI-SE T1	1,68	53,70	32,28	9,98	2,36	0,00	IF-SE T9	37,00	0,00	2,44	14,95	42,36	3,25
GA-SE T20	25,17	47,12	24,23	3,48	0,00	0,00	PI-SE T2	2,21	54,63	31,99	8,96	2,21	0,00	IF-SE T10	33,60	0,00	0,97	11,75	49,40	4,28
XI-AL T1	25,82	47,33	23,35	3,45	0,05	0,00	PI-SE T3	2,37	50,34	33,20	12,26	1,83	0,00	IF-SE T11	38,25	0,00	1,22	13,48	44,39	2,66
XI-AL T2	4,28	67,79	26,63	1,30	0,00	0,00	PI-SE T4	2,63	54,73	32,60	9,05	0,99	0,00	IF-SE T12	36,28	4,66	4,51	18,04	36,51	0,00
XI-AL T3	4,71	65,90	27,74	1,65	0,00	0,00	PI-SE T5	2,20	57,19	32,88	7,47	0,26	0,00	IF-SE T13	38,01	18,80	17,85	18,07	7,27	0,00
XI-AL T4	3,42	59,67	29,77	5,58	1,56	0,00	PI-SE T6	2,33	61,04	31,36	5,13	0,14	0,00	IF-SE T14	40,16	6,59	4,33	12,52	34,54	1,86
XI-AL T5	7,01	52,71	27,93	8,78	3,57	0,00	PI-SE T7	1,18	66,07	30,43	2,32	0,00	0,00	IF-SE T15	23,95	0,00	1,44	15,30	54,85	4,46
XI-AL T6	7,60	51,03	28,03	9,85	3,49	0,00	PI-SE T8	1,81	65,56	30,23	2,40	0,00	0,00	IF-SE T16	26,30	0,00	1,10	13,35	55,82	3,43
XI-AL T7	9,17	44,72	26,96	13,48	5,67	0,00	PI-SE T9	0,91	51,33	34,02	12,28	1,46	0,00	IF-SE T17	27,90	0,00	2,59	14,32	52,46	2,73
XI-AL T8	11,12	48,09	26,91	10,56	3,32	0,00	IF-SE T1	18,31	8,31	10,54	23,49	37,18	2,17	IF-SE T18	13,04	31,33	31,58	20,63	3,42	0,00
XI-AL T9	4,03	58,57	28,83	5,91	2,66	0,00	IF-SE T2	20,56	0,00	2,71	17,39	54,99	4,35	IF-SE T19	12,23	44,84	30,38	11,12	1,43	0,00
XI-AL T10	12,62	61,33	24,64	1,41	0,00	0,00	IF-SE T3	20,19	0,00	3,96	23,53	49,65	2,67	IF-SE T20	13,81	48,08	28,36	8,17	1,58	0,00
XI-AL T11	5,02	63,39	28,73	2,86	0,00	1,66	IF-SE T4	11,06	9,98	18,21	35,08	25,67	0,00	IF-SE T21	23,03	39,41	25,92	9,43	2,21	0,00
XI-AL T12	15,76	59,66	23,43	1,15	0,00	0,00	IF-SE T5	18,40	11,71	18,71	27,99	23,19	0,00	IF-SE T22	11,67	45,42	30,23	10,77	1,91	0,00

Tabela 24 - Concentrações dos elementos traço, %MO, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ nos sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco.

Local	Concentração (mg kg ⁻¹)											
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	P	%MO	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
PA-AL 2014	8,82	9,73	24,4	9,12	11	12,9	26,7	228	1,5	6,8	-21	-2
PA-AL 2015	1,45	1,19	4,44	<0,420	4,97	7,08	6,22	141	0,97	6,3	-18	-2,6
PA-AL 2016	<1,08	1,43	6,36	<0,420	0,849	5,82	3,72	75,0	2,6	6,9	-15	-7
NI-SE 2014	<1,08	1,05	3,01	<0,420	<0,368	<1,37	<0,490	37,1	-	-	-	-
NI-SE 2015	<1,08	<0,187	2,85	<0,420	<0,368	<1,37	<0,490	43,9	-	-	-	-
NI-SE 2016	<1,08	7,46	18,8	6,92	10,7	9,30	27,4	390	1,3	8,2	-24	3,6
TA-AL 2014	<1,08	<0,187	4,52	<0,420	<0,368	<1,37	<0,490	35,5	-	-	-	-
TA-AL 2015	<1,08	<0,187	2,65	<0,420	<0,368	<1,37	<0,490	16,2	-	-	-	-
TA-AL 2016	<1,08	1,70	5,92	<0,420	1,72	6,09	4,81	93,0	0,55	7,1	-19	-5,7
GA-SE 2014	<1,08	0,857	3,44	<0,420	<0,368	<1,37	<0,490	23,0	1,4	6,9	-21	1,2
GA-SE 2015	<1,08	2,16	8,85	<0,420	<0,368	5,91	1,71	40,7	-	-	-	-
GA-SE 2016	<1,08	1,42	5,24	<0,420	0,891	<1,37	1,28	43,7	-	-	-	-
XI-AL 2014	<1,08	1,12	3,78	<0,420	0,473	<1,37	<0,490	51,8	-	-	-	-
XI-AL 2015	<1,08	<0,187	2,95	<0,420	<0,368	<1,37	<0,490	34,0	-	-	-	-
XI-AL 2016	<1,08	2,37	8,11	<0,420	2,41	6,42	5,85	69,0	0,59	7,3	-20	-2,5
PI-SE 2014	<1,08	2,35	11,8	<0,420	2,32	7,27	5,49	60,0	1,6	6,9	-20	-0,82
PI-SE 2015	<1,08	<0,187	3,33	<0,420	<0,368	<1,37	<0,490	16,9	-	-	-	-
PI-SE 2016	2,00	1,11	5,14	<0,420	<0,368	<1,37	1,12	24,9	0,57	6,8	-17	-7,1
PE-AL 2014	1,49	<0,187	4,58	<0,420	<0,368	5,82	0,659	30,0	0,76	7,0	-23	5,2
PE-AL 2015	<1,08	2,70	12,2	1,38	3,37	7,26	9,34	95,0	1,9	5,5	-21	-3,9
PE-AL 2016	1,75	3,05	14,0	2,92	3,95	6,33	11,6	278	1,4	6,0	-21	4

Continuação Tabela 25 - Concentrações dos elementos traço, %MO, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ nos sedimentos superficiais do baixo curso do rio São Francisco.

Local	Concentração (mg kg^{-1})											
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	P	%MO	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
IF-SE 2014	1,08	2,24	8,66	<0,420	1,21	7,44	4,75	61,0	1,4	6,8	-22	-5
IF-SE 2015	10,7	2,67	8,76	<0,420	2,05	18,4	4,37	64,0	2,4	7,0	-27	-7,6
IF-SE 2016	13,2	13,0	29,7	13,3	14,7	14,3	36,0	191	1,2	7,8	-24	-1,3

Tabela 26 - Concentrações dos elementos traço, %MO, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ nos testemunhos do baixo curso do rio São Francisco.

Local	Concentração (mg kg ⁻¹)										
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	P	%MO	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
PA-AL T1	<3,28	< 0,622	< 0,701	< 0,495	<2,01	11,0	94,2	-	-	-	-
PA-AL T2	<3,28	< 0,622	< 0,701	< 0,495	<2,01	2,98	74,4	-	-	-	-
PA-AL T3	<3,28	< 0,622	< 0,701	< 0,495	<2,01	4,04	136	-	-	-	-
PA-AL T4	<3,28	< 0,622	< 0,701	< 0,495	<2,01	4,42	90,0	-	-	-	-
PA-AL T5	<3,28	< 0,622	< 0,701	< 0,495	<2,01	4,16	82,8	-	-	-	-
PA-AL T6	<3,28	1,07	< 0,701	< 0,495	<2,01	6,13	149	-	-	-	-
NI-SE T1	<3,28	9,1	2,35	6,46	<2,01	15,5	614	0,31	7,00	-19,9	-1,54
NI-SE T2	<3,28	8,02	1,77	5,74	<2,01	14,0	487	0,22	5,65	-20,0	-5,11
NI-SE T3	<3,28	6,59	1,64	5,42	<2,01	13,5	441	0,33	7,89	-22,3	-4,96
NI-SE T4	<3,28	6,95	1,97	6,41	<2,01	16,7	417	0,26	9,10	-23,2	-6,26
NI-SE T5	<3,28	7,19	2,42	6,24	<2,01	16,1	403	0,59	11,17	-24,2	-1,71
NI-SE T6	<3,28	6,41	2,64	6,53	<2,01	16,4	399	0,52	9,83	-23,6	-1,03
NI-SE T7	<3,28	8,99	3,42	7,68	<2,01	20,8	393	0,66	10,29	-23,5	2,20
NI-SE T8	<3,28	8,49	3,75	8,05	<2,01	18,8	357	0,85	11,10	-24,0	1,68
NI-SE T9	<3,28	9,78	5,93	9,97	<2,01	23,0	385	1,21	11,23	-24,3	2,39
NI-SE T10	<3,28	6,91	3,16	6,69	<2,01	16,9	308	0,69	10,88	-23,6	0,240
NI-SE T11	<3,28	< 0,622	< 0,701	2,31	<2,01	7,37	157	0,34	7,48	-22,2	-0,760
NI-SE T12	<3,28	< 0,622	1,91	<0,495	<2,01	2,82	73,5	-	-	-	-
NI-SE T13	<3,28	< 0,622	< 0,701	<0,495	<2,01	3,52	83,7	-	-	-	-
NI-SE T14	<3,28	< 0,622	< 0,701	<0,495	<2,01	3,52	116	0,19	6,32	-21,1	-7,41
NI-SE T15	<3,28	< 0,622	< 0,701	1,16	<2,01	4,52	139	-	-	-	-

Continuação Tabela 25 - Concentrações dos elementos traço, %MO, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ nos testemunhos do baixo curso do rio São Francisco.

Local	Concentração (mg kg ⁻¹)										
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	P	%MO	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
TA-AL T1	<3,28	2,59	<0,701	3,22	<2,01	10,8	175	0,33	5,99	-11,5	0,41
TA-AL T2	<3,28	2,13	<0,701	3,42	<2,01	11,7	147	0,46	7,10	-13,0	-1,87
TA-AL T3	<3,28	3,05	<0,701	4,14	<2,01	11,9	194	0,28	6,47	-12,2	-2,46
TA-AL T4	<3,28	3,05	<0,701	4,14	<2,01	11,9	194	0,35	8,63	-15,3	-2,85
TA-AL T5	<3,28	4,70	1,15	5,27	<2,01	14,2	216	0,26	5,85	-12,5	-7,01
TA-AL T6	<3,28	6,33	1,98	6,55	<2,01	16,8	213	0,45	8,97	-15,9	-1,87
TA-AL T7	<3,28	5,74	1,78	6,36	<2,01	16,2	204	0,34	7,52	-14,7	-1,78
TA-AL T8	<3,28	3,90	1,41	4,93	<2,01	13,8	188	0,18	5,62	-20,6	-4,94
TA-AL T9	<3,28	5,26	2,08	5,95	<2,01	14,9	193	0,43	10,6	-23,8	-2,76
TA-AL T10	<3,28	6,44	2,67	6,97	<2,01	18,2	208	0,27	5,75	-21,4	-5,89
TA-AL T11	<3,28	5,49	2,15	5,70	<2,01	14,7	186	-	-	-	-
TA-AL T12	<3,28	<0,622	<0,701	3,38	<2,01	9,68	145	0,11	3,59	-18,3	-5,39
TA-AL T13	<3,28	<0,622	<0,701	1,46	<2,01	5,38	106	-	-	-	-
TA-AL T14	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	4,02	52,7	-	-	-	-
TA-AL T15	<3,28	<0,622	<0,701	1,28	<2,01	7,50	118	-	-	-	-
TA-AL T16	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	2,94	42,8	-	-	-	-
GA-SE T1	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	3,43	38,6	-	-	-	-
GA-SE T2	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	2,60	32,2	-	-	-	-
GA-SE T3	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	2,83	33,8	-	-	-	-
GA-SE T4	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,75	32,0	-	-	-	-
GA-SE T5	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	26,4	-	-	-	-

Continuação Tabela 25 - Concentrações dos elementos traço, %MO, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ nos testemunhos do baixo curso do rio São Francisco.

Local	Concentração (mg kg ⁻¹)										
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	P	%MO	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
GA-SE T6	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	37,9	-	-	-	-
GA-SE T7	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	35,3	-	-	-	-
GA-SE T8	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,68	28,0	-	-	-	-
GA-SE T9	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,67	29,3	-	-	-	-
GA-SE T10	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	2,47	29,7	-	-	-	-
GA-SE T11	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	2,46	26,2	-	-	-	-
GA-SE T12	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	23,8	-	-	-	-
GA-SE T13	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	21,1	-	-	-	-
GA-SE T14	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	21,7	-	-	-	-
GA-SE T15	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	20,1	-	-	-	-
GA-SE T16	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	23,2	-	-	-	-
GA-SE T17	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	21,2	-	-	-	-
GA-SE T18	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	3,51	32,2	-	-	-	-
GA-SE T19	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	2,57	31,3	-	-	-	-
GA-SE T20	<3,28	<0,622	<0,701	1,28	<2,01	6,56	29,2	-	-	-	-
XI-AL T1	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	<11,4	-	-	-	-
XI-AL T2	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	12,7	-	-	-	-
XI-AL T3	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	14,0	-	-	-	-
XI-AL T4	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,42	17,8	-	-	-	-
XI-AL T5	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,84	28,3	-	-	-	-
XI-AL T6	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	2,08	27,5	0,10	5,30	-20,8	-8,11

Continuação Tabela 25 - Concentrações dos elementos traço, %MO, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ nos testemunhos do baixo curso do rio São Francisco.

Local	Concentração (mg kg ⁻¹)										
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	P	%MO	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
XI-AL T7	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	2,26	26,2	-	-	-	-
XI-AL T8	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,37	15,4	-	-	-	-
XI-AL T9	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	19,7	-	-	-	-
XI-AL T10	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	15,2	-	-	-	-
XI-AL T11	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	18,9	-	-	-	-
XI-AL T12	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	26,2	-	-	-	-
XI-AL T13	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	18,5	0,66	34,4	-27,2	-9,04
XI-AL T14	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	<1,28	24,4	-	-	-	-
XI-AL T15	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,90	31,5	-	-	-	-
PI-SE T1	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,55	21,3	-	-	-	-
PI-SE T2	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,77	22,5	-	-	-	-
PI-SE T3	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,76	23,3	-	-	-	-
PI-SE T4	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,54	17,6	-	-	-	-
PI-SE T5	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,73	24,9	-	-	-	-
PI-SE T6	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	1,26	26,0	-	-	-	-
PI-SE T7	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	2,27	26,5	-	-	-	-
PI-SE T8	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	4,04	25,8	-	-	-	-
PI-SE T9	<3,28	<0,622	<0,701	<0,495	<2,01	3,12	24,3	-	-	-	-
IF-SE T1	10,3	24,1	10,0	15,7	8,68	36,3	236	-	-	-	-
IF-SE T2	12,6	30,4	13,4	16,2	12,0	40,5	309	-	-	-	-
IF-SE T3	14,0	29,7	10,3	16,2	10,0	38,5	300	0,23	6,43	-11,2	-9,46

Continuação Tabela 25 - Concentrações dos elementos traço, %MO, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ nos testemunhos do baixo curso do rio São Francisco.

Local	Concentração (mg kg ⁻¹)										
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	P	%MO	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
IF-SE T4	13,0	16,4	4,80	11,5	5,02	29,4	207	-	-	-	-
IF-SE T5	12,9	23,7	9,57	13,9	9,07	39,1	272	-	-	-	-
IF-SE T6	12,7	25,7	11,9	12,5	9,10	41,7	277	0,49	9,76	-17,9	-3,11
IF-SE T7	12,4	33,4	18,0	16,3	12,5	51,5	352	0,61	9,00	-17,4	-2,72
IF-SE T8	10,8	46,1	20,7	24,8	14,3	63,1	297	0,54	9,00	-17,6	-2,26
IF-SE T9	11,5	35,2	18,3	18,7	12,7	55,9	327	-	-	-	-
IF-SE T10	9,53	43,2	21,2	24,2	12,9	61,6	378	1,64	23,2	-20,7	-2,27
IF-SE T11	10,5	39,4	19,6	25,1	14,0	51,7	256	1,65	17,0	-19,9	-5,95
IF-SE T12	11,1	32,6	14,9	19,5	11,5	39,9	169	1,35	13,8	-19,3	-3,04
IF-SE T13	8,62	24,2	9,12	11,9	6,34	24,2	132	1,85	16,0	-19,0	1,79
IF-SE T14	4,09	24,7	11,6	12,5	8,94	25,7	201	1,36	13,0	-18,8	-3,76
IF-SE T15	4,05	23,7	10,3	11,6	9,12	24,9	199	1,68	16,6	-19,6	-0,35
IF-SE T16	3,28	<0,622	0,701	0,602	2,01	4,22	95,4	1,32	12,8	-18,9	0,20
IF-SE T17	3,28	25,8	11,9	13,8	8,99	27,6	217	0,89	10,4	-18,9	-7,66
IF-SE T18	3,28	2,36	<0,701	2,99	2,01	10,5	150	0,47	9,24	-18,4	-4,04
IF-SE T19	3,28	<0,622	<0,701	<0,495	2,01	1,44	38,5	0,38	8,25	-17,9	-5,59
IF-SE T20	3,35	<0,622	<0,701	<0,495	2,01	1,91	31,3	1,06	12,5	-19,7	-9,07
IF-SE T21	3,28	<0,622	<0,701	<0,495	2,01	3,35	52,6	2,54	19,9	-20,2	1,96
IF-SE T22	3,28	<0,622	<0,701	<0,495	2,01	4,36	36,4	1,22	14,0	-19,8	-4,47